

Uniwersytet Łódzki
Wydział Chemii
Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

**Elektrody nowej generacji
jako narzędzie w woltamperometrycznym
oznaczaniu związków biologicznie czynnych**

Mariola Brycht

Rozprawa doktorska

Promotor: prof. nadzw. dr hab. Sławomira Skrzypek

Kopromotor: prof. dr Valéria Guzsányi

Łódź 2015

*Z całego serca dziękuję **prof. nadzw. dr hab. Sławomirze Skrzypek** za opiekę, okazane ciepło i stworzenie wspaniałej atmosfery w trakcie powstawania niniejszej rozprawy, a także za zaszczepienie we mnie pasji, która ukierunkowuje mój dalszy rozwój naukowy.*

*Serdeczne podziękowania składam także **prof. dr. Valérii Guzsvány** za wskazówki, wszechstronną pomoc, życzliwość i dobre słowo.*

*Szczególne podziękowania składam **moim Najbliższym** za wsparcie, wiarę w moje możliwości, za okazaną mi miłość i poświęcony czas – w dowód wdzięczności, miłości i pamięci.*

*Niniejszą rozprawę doktorską dedykuję **Moim Rodzicom**.*

Spis treści

Wykaz najważniejszych skrótów stosowanych w tekście	7
<i>Autoreferat</i>	9
Wstęp	11
Tematyka badań	14
Obiekty badań	15
Układ pomiarowy	21
Woltamperometryczne badanie i oznaczanie wybranych związków biologicznie czynnych na Hg(Ag)FE i BDDE	23
Badania adsorpcyjne	34
Badania korozyjne	36
Podsumowanie	38
Odnośniki	39
<i>Sylwetka autora</i>	45
<i>Oświadczenia współautorów</i>	67
<i>Publikacje stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej</i>	89

Wykaz najważniejszych skrótów stosowanych w tekście

AFM	– mikroskop sił atomowych
BDDE	– elektroda diamentowa domieszkowana borem
Bufor B–R	– bufor Brittona–Robinsona
Bufor C–F	– bufor cytrynianowo–fosforanowy
<i>Cfd</i>	– cyjazofamid
<i>Clo</i>	–klotianidyna
CR	– szybkość korozji
CV	– woltamperometria cykliczna
E_{cor}	– potencjał korozyjny
EIS	– elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna
E_{pit}	– potencjał przebicia
ESI–MS	– spektrometria mas z jonizacją typu elektrorozpylanie
E_z	– potencjał ładunku zerowego
<i>Fen</i>	– fenoksanil
<i>Flu</i>	– fludioksonil
<i>Fnf</i>	– fenfuran
FRA	– analizator odpowiedzi częstotliwościowej
GPES	– General Purpose Electrochemical System
Hg	– rtęć
Hg(Ag)FE	– elektroda srebrna z odnawialnym filmem amalgamatu srebra
HMDE	– wisząca kroplowa elektroda rtęciowa
HPLC–DAD	– wysokosprawna chromatografia cieczowa z detektorem z matrycą diodową
H ₂ SO ₄	– kwas siarkowy (VI)
LOD	– granica wykrywalności
LOQ	– granica oznaczalności
MBI–D	– inhibitor dehydratazy biosyntezy melaniny
nAChRs	– nikotynowy receptor acetylocholiny
NaCl	– chlorek sodu
<i>Nit</i>	– nitenpyram
OCP	– potencjał obwodu otwartego
<i>Prx</i>	– paroksetyna
R_p	– opór polaryzacyjny

RSD – względne odchylenie standardowe

SCE – nasycona elektroda kalomelowa

SD – odchylenie standardowe

SWAdSV – adsorpcyjna woltamperometria strippingowa fali prostokątnej

SWV – woltamperometria fali prostokątnej

Tcl – tiachlopryd

γ_z – napięcie powierzchniowe przy potencjale ładunku zerowego

Autoreferat

Wstęp

Gwałtowny rozwój wielu dziedzin przemysłu jest ściśle związany z wytwarzaniem dużej ilości pyłów, odpadów i ścieków, co sprawia, że każdego roku ogromna ilość szkodliwych związków chemicznych jest emitowana do otoczenia. Do najbardziej niebezpieczniejszych substancji zaliczane są te, które przebywają trwale w każdej części środowiska, gromadzą się w organizmach żywych, ulegają migracji atmosferycznej, a także wykazują niekorzystny wpływ na ludzi i środowisko [1].

W związku z powyższym, celowym jest ciągły monitoring i kontrola zanieczyszczeń środowiska, a w szczególności – opracowywanie nowych i czułych metod ich ilościowego oznaczania. Dynamiczny rozwój przemysłu zaawansowanych technologii chemicznych, w tym także instrumentalnych metod elektroanalitycznych, przyczynił się do wzrostu zainteresowania badaniami związanymi z opracowywaniem procedur mających na celu kontrolę zanieczyszczeń środowiska elektrodowo czynnymi substancjami organicznymi. Coraz częściej wykorzystuje się techniki elektrochemiczne, co jest związane z faktem, iż charakteryzują się one wysoką czułością i selektywnością, szerokim zakresem liniowości, krótkim czasem prowadzenia pomiarów, możliwością prowadzenia analiz w czasie rzeczywistym. Ponadto odznaczają się mniejszą wrażliwością wpływu matrycy w porównaniu do metod separacyjnych i spektralnych [2]. Warto dodać, że aparatura wykorzystywana w technikach elektrochemicznych jest stosunkowo tania, ma możliwość automatyzacji oraz miniaturyzacji, a dodatkowo wykorzystuje elektrody nadające się doskonale do monitoringu elektrochemicznie czynnych zanieczyszczeń środowiska na dużą skalę [3, 4].

Obecny rozwój metod elektroanalitycznych w monitoringu zanieczyszczeń środowiska przyrodniczego spowodował z kolei wzrost zainteresowania nad poszukiwaniem nowych materiałów elektrodowych umożliwiających wysoką czułość i powtarzalność oznaczeń oraz stabilność pracy elektrod. Ważne jest także, aby elektrody te były przyjazne dla środowiska zgodnie z ideą „zielonej chemii analitycznej”. Dodatkowo, materiały elektrodowe stosowane do konstrukcji czujników elektrochemicznych powinny charakteryzować się szerokim zakresem użytecznych potencjałów, wysoką wytrzymałością na pasywację, a także jak najwyższą wartością stosunku sygnału do szumu [5].

Jak powszechnie wiadomo, rtęć – jedyny metal występujący w warunkach normalnych w stanie ciekłym – jest prawdopodobnie najlepszym materiałem elektrodowym wykorzystywanym do produkcji sensorów elektrochemicznych stosowanym w analizach

woltamperometrycznych opartych na katodowej redukcji [3]. Niemniej jednak, ze względu na fakt, iż pary rtęci są szkodliwe, metal ten zastępowany jest innymi, mniej toksycznymi materiałami elektrodowymi. W celu uniknięcia kłopotów związanych z bezpiecznym użytkowaniem rtęci, zajęto się opracowywaniem i konstruowaniem innego rodzaju elektrod wykorzystujących stałe amalgamaty rtęci [6–8]. Elektrody te – zachowujące właściwości elektrod rtęciowych – są wytrzymałe mechanicznie i mogą być z powodzeniem zastosowane do oznaczania substancji redukujących się nawet przy niskich wartościach potencjałów.

Udanym rozwiązaniem błonkowego sensora elektrochemicznego, opartego na rtęci i amalgamacie srebra, jest konstrukcja elektrody srebrnej z odnawialnym filmem amalgamatu srebra (Hg(Ag)FE, z ang. *Renewable Silver Amalgam Film Electrode*). Elektroda ta została zaprojektowana i wytworzona w polskim ośrodku badawczym (Akademia Górniczo–Hutnicza w Krakowie) przez prof. Bogusława Basia i prof. Zygmunta Kowalskiego [9]. Korpus elektrody mieści elementy zapewniające proste oraz szybkie odnowienie powierzchni filmu amalgamatu srebra (1% Ag w/w) na srebrnym drucie przed każdym pomiarem [10]. To właśnie dzięki każdorazowej regeneracji powierzchni elektrody możliwe jest uzyskanie dobrej powtarzalności i odtwarzalności rejestrowanych sygnałów analitycznych.

Elektrody Hg(Ag)FE posiadają wiele zalet, a jedną z największych jest możliwość zmian powierzchni elektrod w zakresie 1.5 – 12 mm², podczas gdy powierzchnia pracy elektrod rtęciowych, takich jak np. wisząca kroplowa elektroda rtęciowa (HMDE), nie przekracza zwykle 3 mm². Poza tym, im większa jest powierzchnia pracy elektrod Hg(Ag)FE, tym większa intensywność prądów pików w porównaniu do HMDE (nawet do 25%). Warto także wspomnieć, iż film amalgamatu umożliwia stabilne działanie elektrod przez wiele cykli regeneracji i jednocześnie zachowuje zalety czystej rtęci [10]. W tym miejscu warto także dodać, iż niezwykle ważnym elementem podczas konstruowania elektrod Hg(Ag)FE jest wybór odpowiedniego rodzaju drutu srebrnego. Jak wykazali twórcy elektrody, optymalnym rozwiązaniem okazało się być zastosowanie podłoża srebrnego o strukturze włóknistej [11].

Elektrody oparte na amalgamacie srebra znalazły szereg zastosowań w elektrochemii jako elektrody pracujące nowej generacji do wykrywania śladowych ilości jonów metali w próbkach pochodzenia naturalnego [12–15], a także w analizie związków organicznych, takich jak: witaminy [16], leki [16–22] czy pestycydy [23–27].

Zastosowanie błonkowych elektrod amalgamatowych wykazuje szereg zalet, które powodują, iż stają się one atrakcyjnym materiałem elektrodowym w analizach woltamperometrycznych. Niemniej jednak, ich stosowanie jest ograniczone i zazwyczaj możliwe tylko w katodowym zakresie potencjałów.

W związku z powyższym, wciąż poszukiwane są przyjazne dla środowiska materiały elektrodowe, które znalazłyby zastosowanie do produkcji elektrod stosowanych w woltamperometrycznych analizach związków organicznych o właściwościach utleniających i redukujących.

Idealnym pod wieloma względami materiałem elektrodowym okazały się być domieszkowane borem przewodzące cienkie warstwy diamentowe wykonane z węgla o hybrydyzacji sp^3 [28]. Pomimo, iż pierwsze elektrody diamentowe domieszkowane borem (BDDE, z ang. *Boron-doped Diamond Electrode*) zostały skonstruowane w latach 80-tych XX wieku, to wciąż cieszą się one ogromnym zainteresowaniem wśród elektrochemików i przechodzą obecnie swoiste odrodzenie. Elektrody te posiadają bowiem doskonałe właściwości elektrochemiczne [28], takie jak: bardzo szeroki zakres potencjałów w środowiskach wodnych i niewodnych, wysokie nad napięcie wydzielania wodoru, tlenu, chloru, bardzo niski i stabilny prąd tła, doskonale polaryzowalna powierzchnia, wysoka odporność mechaniczna na zanieczyszczenia, doskonała fizyczna i chemiczna odporność na korozję, wysoka twardość, czy wysokie właściwe przewodnictwo cieplne. Warto także dodać, iż materiał ten powoduje znakomitą stabilność mikrostrukturalną przy skrajnych katodowych i anodowych potencjałach. Co więcej, elektrody diamentowe domieszkowane borem charakteryzują się także obojętnością chemiczną, a także odpornością na dezaktywację i posiadają słabe właściwości adsorpcyjne ze względu na alifatyczny charakter powierzchni.

Skonstruowanie elektrod diamentowych domieszkowanych borem o w/w właściwościach przyczyniło się do ich powszechnego użycia w wielu dziedzinach chemii. Elektrody BDDE znalazły zastosowanie m. in. w woltamperometrii do oznaczania związków elektrodowo czynnych o właściwościach zarówno utleniających, jak i redukujących [29–40].

Tematyka badań

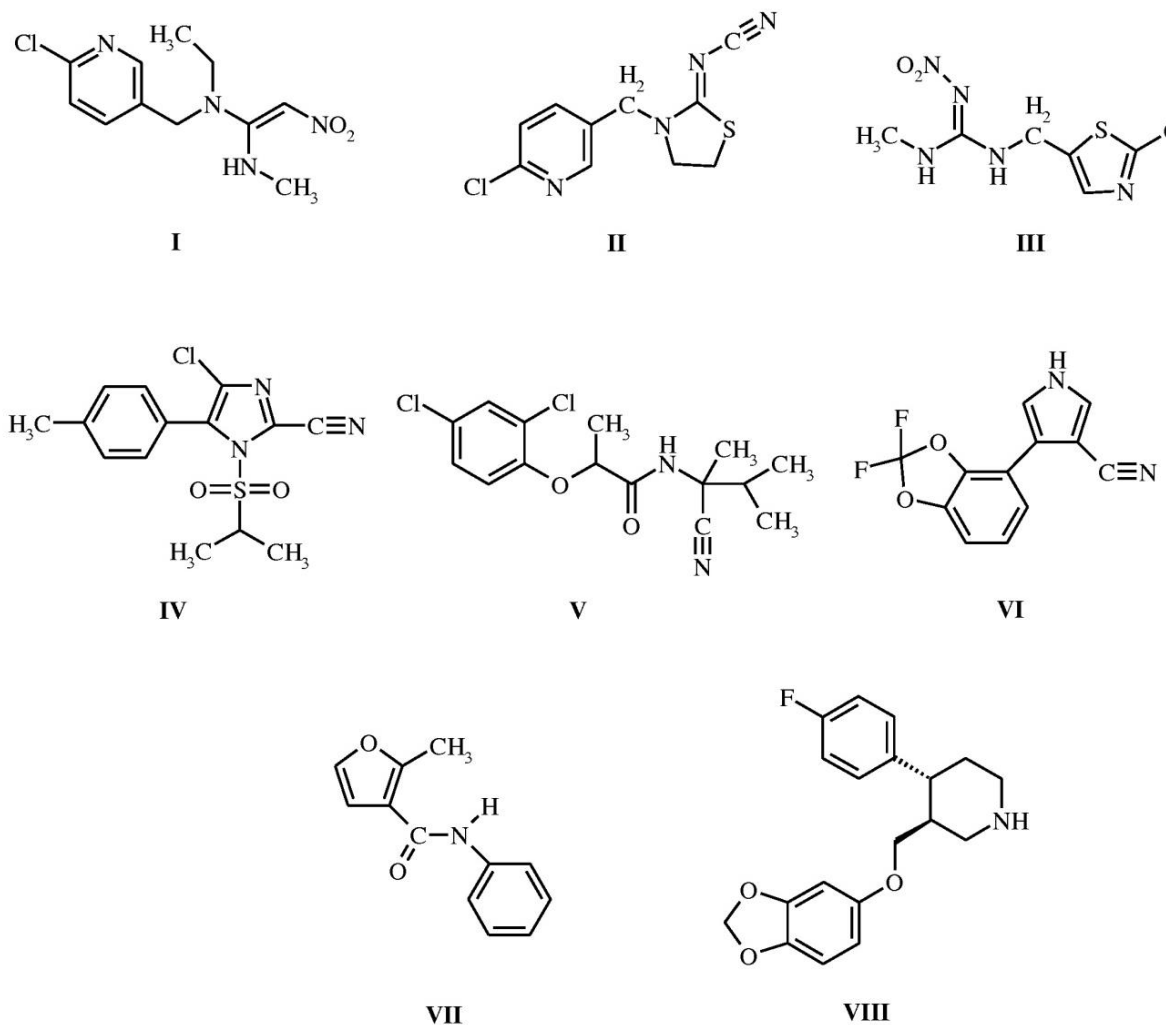
Głównym celem prowadzonych przeze mnie badań było zastosowanie wcześniej wymienionych elektrod stałych nowej generacji (Hg(Ag)FE oraz BDDE) do badania i oznaczania związków biologicznie czynnych (pestycydy, leki) z zastosowaniem techniki woltamperometrii fali prostokątnej (SWV) lub adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej fali prostokątnej (SWAdSV). Dodatkowym aspektem było także zbadanie charakteru procesu elektrodowego techniką woltamperometrii cyklicznej.

Badane przeze mnie związki organiczne charakteryzują się różnorodnym sposobem działania i zaliczane są do różnych klas związków. Aktywność elektrochemiczna tych substancji wynika z obecności elektrodowo aktywnych grup funkcyjnych występujących w ich strukturze chemicznej, dzięki którym możliwe jest ich oznaczanie za pomocą technik woltamperometrycznych.

Pomimo, iż główna tematyka mojej pracy związana była z badaniem i oznaczaniem związków biologicznie aktywnych metodami woltamperometrycznymi, to w czasie prowadzenia eksperymentów pojawiła się konieczność poszerzenia głównego nurtu badań o dodatkowe eksperymenty. Ważnym elementem części doświadczalnej mojej rozprawy doktorskiej było przeprowadzenie badań dotyczących procesów adsorpcji dla niektórych pestycydów. Warto także wspomnieć, że w toku prowadzonych przeze mnie badań niektórych pestycydów koniecznym krokiem, związanym z realizacją projektu było także określenie właściwości korozyjnych stali nierdzewnej stosowanej na narzędzia ogrodnicze. Do badań wykorzystałam metody elektrochemiczne, tj.: metodę pomiaru potencjału korozyjnego w obwodzie otwartym, metodę pomiaru oporu polaryzacyjnego w oparciu o charakterystykę Stearn–Geary’ego, metodę elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) oraz metodę polaryzacji anodowej. Przeprowadziłam także analizy powierzchni badanej stali przed i po procesach korozyjnych z wykorzystaniem mikroskopu optycznego. Kolejnym, ważnym punktem było także zastosowanie metody spektrometrii mas z techniką jonizacji elektroprayem (ESI–MS) w celu określenia produktów reakcji elektroredukcji lub elektroutlenienia badanych związków o znaczeniu biologicznym. Istotnym elementem części doświadczalnej mojej rozprawy doktorskiej było także zbadanie topografii powierzchni elektrody BDDE przy zastosowaniu mikroskopu sił atomowych (AFM).

Obiekty badań

Obiektami badań w niniejszej rozprawie doktorskiej były elektrodowo czynne związki organiczne o znaczeniu biologicznym. Struktury chemiczne analizowanych przeze mnie związków przedstawiłam na rysunku 1.



Rys. 1. (**I**) nitenpyram (Nit); (**II**) tiaklopyrd (Tcl); (**III**) klotianidyna (Clo); (**IV**) cyjazofamid (Cfd); (**V**) fenoksanil (Fen); (**VI**) fludioksonil (Flu); (**VII**) fenfuram (Fnf); (**VIII**) paroksetyna (Prx).

Pierwszą grupę analizowanych przeze mnie związków [41–46] stanowiły pestycydy – substancje pochodzenia naturalnego lub syntetycznego, potocznie zwane środkami ochrony roślin. Najczęściej są one stosowane do zwalczania chorób roślin, ich pasożytów, do usuwania chwastów, do regulacji wzrostu roślin, ale także do ochrony żywności przed grzybami, owadami czy gryzoniami. Pestycydy wykazują wysoką toksyczność, a także silne działanie rakotwórcze i mutagenne. Większość z tych związków ulega przekształceniu

do bardziej szkodliwych form w wyniku ich przedostawania się do ekosystemów oraz ich reakcji z innymi powszechnie występującymi w środowisku substancjami chemicznymi [48, 49]. Warto także zauważyć, iż pestycydy oraz ich metabolity wykazują doskonałe zdolności ciągłego przemieszczania się, jak również długotrwałego pozostawania w środowisku, ale także gromadzenia się w żywych organizmach. Nie jest więc zaskoczeniem, iż obecnie jednym z najważniejszych zadań współczesnej chemii analitycznej jest ciągły właśnie monitoring pozostałości pestycydów i ich metabolitów w środowisku [3].

Pierwsze trzy badane przeze mnie związki, tj. nitenpyram, tiaklopyrd i klotianidyna, są pestycydami zaliczanymi do insektycydów z grupy neonikotynoidów, które obecnie stanowią jedną z najważniejszych kategorii środków owadobójczych wprowadzanych na rynek światowy [50]. Pestycydy te są chemicznie spokrewnione z nikotyną i działają jako selektywni agoniści receptorów nikotynowych acetylocholino (nAChRs) w centralnym układzie nerwowym u owadów i dlatego są wysoce toksyczne wobec ważnych szkodników owadzych [51].

Nitenpyram (*Nit*) jest systemicznym pestycydem z grupy insektycydów (neonikotynoidów) stosowanym przede wszystkim w medycynie weterynaryjnej w celu zabicia pasożytów zewnętrznych (pchel) zwierząt gospodarskich i domowych (psów i kotów) [52]. *Nit* jest neurotoksyną i podobnie jak inne neonikotynoidy wiąże się ze specyficznymi nAChRs, zakłócając tym samym normalną transmisję nerwową w ośrodkowym układzie nerwowym [52, 53]. *Nit* znalazł również zastosowanie w rolnictwie do ochrony plonów roślin polowych oraz ryżu, herbaty oraz różnych warzyw i owoców przed owadami ssącymi [53, 54]. Badania wykazały także, że *Nit* jest nieznacznie toksyczny dla ptaków, ryb i bezkręgowców wodnych [52].

Tiaklopyrd (*Tcl*) jest systemowym insektycydem (neonikotynoidem), którego mechanizm działania podobny jest do innych związków z tej grupy, tj. obejmuje zaburzenia układu nerwowego owadów poprzez stymulowanie nAChRs, co nieuchronnie prowadzi do szybkiej śmierci insektów [55, 56]. *Tcl* posiada szerokie spektrum działania i stosowany jest w rolnictwie głównie do ochrony owoców ziarnkowych, pestkowych, buraków cukrowych, rzepaku, ziemniaków, ryżu, zbóż i roślin ozdobnych do zwalczania różnorodnych ssących i żujących owadów, głównie mszyc, chrząszczy oraz mączlików (białych much) [56, 57]. Źródła literaturowe podają, iż tiaklopyrd odznacza się umiarkowaną toksycznością ostrą (II klasa toksyczności według WHO). *Tcl* jest bezpieczny

dla ssaków i środowiska, w środowisku wodnym ulega on szybkiej degradacji biotycznej i wykazuje niską bioakumulację [57].

Klotianidyna (*Clo*) jest także przedstawicielem neonikotynoidów, a więc działa na centralny układ nerwowy insektów jako agonista nAChRs [58]. *Clo* charakteryzuje się systemicznym sposobem działania i wykazuje doskonałą skuteczność w ochronie upraw rolnych, chroniąc je przed dużą liczbą szkodliwych owadów, takich jak *Hemiptera*, *Thysanoptera*, *Coleoptera*, *Lepidoptera* i *Diptera* [58, 59]. *Clo* stosowana jest przede wszystkim do zaprawiania nasion kukurydzy i rzepaku [59, 60]. Przeprowadzone badania wykazały, że klotianidyna jest umiarkowanie toksyczna w stosunku do ssaków i prawdopodobnie także mało toksyczna dla ludzi. Uważa się, iż *Clo* jest toksyczna dla morskich bezkręgowców, ale tylko nieznacznie szkodliwa w stosunku do ryb [60]. Stwierdzono również, iż *Clo* jest nie tylko wysokotoksyczna wobec wielu gatunków niepożądanych owadów, lecz także tych pożytecznych – w tym pszczoł miodnych [60].

Kolejne cztery badane związki, tj. cyjazofamid, fenoksanil, fludioksonil i fenfuram, to pestycydy z grupy fungicydów, których zadaniem jest zwalczanie grzybów atakujących rośliny. Mechanizm ich działania polega na hamowaniu procesów oddychania grzybów, a także biosyntezy białek i kwasów nukleinowych, na powodowaniu zaburzeń w wymianie substancji chemicznych pomiędzy komórką grzyba a otoczeniem, a również na stymulowaniu procesów odpornościowych w roślinach [61].

Cyjazofamid (*Cfd*) jest nowoczesnym pestycydem z grupy fungicydów, który charakteryzuje się systemicznym sposobem działania. *Cfd* wykazuje wysoką skuteczność w zwalczaniu chorób wywołanych przez szerokie spektrum grzybów *Oomycetes* i *Plasmodiophoromycetes* oraz hamuje wszystkie etapy rozwoju życia grzybów *Phytophthora* [62]. *Cfd* pozwala kontrolować uprawy ziemniaków, pomidorów i ogórków, chroniąc je przed zarazą spowodowaną przez mączniaka rzekomego, który atakuje warzywa dyniowate [63, 64]. *Cfd* został zaklasyfikowany do III grupy klas toksyczności i jest substancją nietoksyczną zarówno dla środowiska, jak i ludzi znajdujących się w obszarze jego stosowania. Działa jednak bardzo szkodliwie na organizmy wodne, co może powodować długo utrzymujące się i niekorzystne zmiany w środowisku wodnym [64].

Fenoksanil (*Fen*) jest nowoczesnym pestycydem z grupy fungicydów, zaliczanym do grupy chemicznej propionamidów [65]. *Fen* jest środkiem grzybobójczym, którego działanie polega na hamowaniu aktywności enzymu dehydratazy biosyntezy melaniny

(MBI-D) [66]. Fenoksanil charakteryzuje się systemicznym sposobem działania, który pozwala kontrolować uprawy ryżu, dając doskonałe efekty w zwalczaniu chorób roślin uprawnych, takich jak zaraza ryżowa wywołwana przez *Pyricularia oryzae* [67].

Fludioksonil (*Flu*) jest syntetycznym pestycydem nowej generacji z grupy fungicydów, należącym do grupy chemicznej fenylopiroli, który zapewnia szerokie spektrum działania wobec chorób wywołanych przez grzyby *Ascomycetes*, *Deuteromycetes* i *Basidiomycetes* [68]. Sposób działania fludioksonilu polega na hamowaniu transportu glukozy związanego z fosforylacją glukozy, jak również na zapobieganiu syntezy gliceryny [69]. *Flu* może być stosowany do ochrony nasion owoców pestkowych i ziarnkowych, granatu, kiwi i cytrusów zarówno bezpośrednio po zbiorach, jak i do zabiegów rozbiorczych [70]. Badania wykazały, iż *Flu* działa bardzo toksycznie na organizmy wodne, powodując długotrwałe skutki [70].

Fenfuram (*Fnf*) jest systemicznym pestycydem z grupy fungicydów, który zawiera w swojej strukturze chemicznej ugrupowanie anilinowe połączone z pierścieniem furanowym [71]. *Fnf* stosowany jest do zaprawiania ziarna zbóż i wykazuje wysoką aktywność w zwalczaniu chorób wywołanych przez szerokie spektrum grzybów *Tilletia* i *Ustilago* spp. [72]. Stwierdzono, że jest mało prawdopodobne, aby fenfuram był toksyczny w stosunku do ludzi oraz pszczół podczas bezpośredniego stosowania [71].

Drugą grupę badanych przeze mnie związków stanowią leki. Są to aktywne biologicznie substancje chemiczne, które po wprowadzeniu do organizmu w ściśle określonej dawce prowadzą do osiągnięciażądanego efektu terapeutycznego. Prawidłowe oszacowanie ilości spożywanych leków, a zarazem pośrednio dawek wprowadzanych do ekosystemu jest niezwykle trudne. Istnieją bowiem różne drogi przedostawania się leków do środowiska naturalnego, a podstawowym źródłem jest przemysł farmaceutyczny, rolnictwo i weterynaria, ośrodki służby zdrowia oraz gospodarstwa domowe [73]. Badania wykazały, iż wiele substancji aktywnych obecnych w lekach ulega w niewielkim stopniu biodegradacji w warunkach naturalnych. Te farmaceutyki, które wraz ze ściekami (głównie szpitalnymi) trafiają do oczyszczalni ścieków, w wielu przypadkach nie są całkowicie usuwane ze strumieni ani w klasycznych procesach oczyszczania wód, ani też w wyniku procesów chemicznego utleniania w ramach uzdatniania wody pitnej [73]. W związku z tym, obecność pozostałości leków w środowisku wodnym może stanowić zagrożenie nie tylko dla organizmów wodnych, ale również dla zdrowia człowieka. W celu złożonej oceny zagrożeń wynikających z obecności farmaceutyków w środowisku, a także przewidywania ich

losów czy analizy ryzyka środowiskowego, konieczna jest identyfikacja oraz oznaczanie zarówno związków macierzystych, jak również ich metabolitów. Związane jest to z tym, iż niekiedy toksyczność metabolitów wielu polarnych substancji zanieczyszczających środowisko jest znacznie wyższa niż związków wyjściowych [74]. Tak więc detekcja, oznaczanie, a także badanie losu aktywnych związków farmaceutycznych oraz produktów ich metabolizmu w różnych elementach środowiska jest jednym z priorytetowych zadań z zakresu współczesnej chemii analitycznej i środowiskowej [75].

Ostatnim badanym przeze mnie związkiem była substancja farmaceutyczna – paroksetyna (*Prx*), która jest antydepresyjnym lekiem nowej generacji. *Prx* jest selektywnym i jednym z najsilniejszych oraz najbardziej wybiórczych inhibitorów wychwytu zwrotnego serotoniny (SSRI) [76]. *Prx* jest stosowana w leczeniu zaburzeń depresyjnych o średnim i ciężkim nasileniu, także z objawami lęku, ale również znalazła zastosowanie w podtrzymywaniu remisji tych schorzeń. W związku ze wzrostem liczby pacjentów cierpiących na depresję, sprzedaż leków przeciwdepresyjnych znacznie wzrosła. Niemniej jednak, *Prx* jest lekiem bezpiecznym, który stosowany jest w depresji u ludzi w wieku podeszłym i daje również dobre rezultaty w leczeniu nerwicy natręctw, fobii społecznej, a także napadów paniki [77]. *Prx* jest efektywnie absorbowana z przewodu żołądkowo–jelitowego i szybko metabolizowana podczas pierwszego przejścia przez wątrobę [78].

Przeprowadzona analiza bibliograficzna wykazuje, iż elektrochemiczne zachowania w/w związków biologicznie czynnych z zastosowaniem elektrody srebrnej z odnawialnym filmem amalgamatu srebra lub elektrody diamentowej domieszkowanej borem nie były dotychczas badane. Przegląd literaturowy pokazuje ponadto, że dotychczas powstało tylko kilka publikacji dotyczących metod woltamperometrycznego oznaczania trzech z ośmiu badanych związków, tj. nitenpyramu, klotianidyny i paroksetyny. Ze źródeł literaturowych wynika, iż oznaczanie *Nit* było dotychczas przeprowadzone na niemodyfikowanej [79] oraz na modyfikowanej elektrodzie z pasty węglowej [80], jak również na modyfikowanych elektrodach z węgla szklстого [81]. *Clo* badana była dotychczas na modyfikowanej elektrodzie z węgla szklстого [82, 83] oraz na niemodyfikowanej elektrodzie z pasty węglowej [79], a także na wiszącej kroplowej elektrodzie rtęciowej [84, 85]. *Prx* natomiast oznaczana była dotychczas przy użyciu niemodyfikowanej [86] oraz modyfikowanej elektrody z węgla szklстого [87], a także na wiszącej kroplowej elektrodzie rtęciowej [88].

W związku z realizacją podjętego tematu oraz postawionych celów, które wymagały ode mnie przeprowadzenia ukierunkowanych badań, dla każdego z w/w związków

biologicznie czynnych, dobrałam optymalne warunki prowadzenia eksperymentów, tj. środowisko oraz parametry pomiarów techniki woltamperometrii fali prostokątnej (SWV) [41, 45, 46] lub adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej fali prostokątnej (SWAdSV), zbadalam zależności natężenia rejestrowanych prądów pików od stężenia danego związku oraz przeprowadziłam walidację metody. Poprawność uzyskanych procedur zweryfikowałam poprzez oznaczenie metodą wielokrotnego dodatku wzorca analizowanych związków biologicznie czynnych w różnorodnych, zaszczipionych próbkach. W toku postępowania, w następnej kolejności, wykonałam także badania procesu elektrodowego techniką CV, dzięki czemu możliwe było uzyskanie informacji na temat charakteru procesu zachodzącego na elektrodzie pracującej (reakcja kontrolowana adsorpcyjnie lub dyfuzyjnie).

Układ pomiarowy

Badania woltamperometryczne (SWV, SWAdSV, CV) prowadziłam z wykorzystaniem potencjostatów–galwanostatów sterowanych oprogramowaniem GPES (wersja 4.9), takich jak: Autolab PGSTAT 12 (EcoChemie B.V., Utrecht, Holandia), μ Autolab typ II (EcoChemie B.V., Utrecht, Holandia), Autolab PGSTAT 128N (Metrohm Autolab B.V., Utrecht, Holandia) lub potencjostatu EmStat USB (Palm Instruments B.V., Holandia) z oprogramowaniem PSTrace 2.4.

Pomiary prowadziłam w klasycznym układzie trójelektrodowym, w którym: elektrodą odniesienia była nasycona elektroda kalomelowa (NEK) lub elektroda chlorosrebrowa (Ag/AgCl , 3 mol L^{-1} KCl), a elektrodą pomocniczą – drut platynowy. Elektrode pracującą stanowiła natomiast elektroda srebrna z odnawialnym filmem amalgamatu srebra ($\text{Hg}(\text{Ag})\text{FE}$, powierzchnia elektrody 12 mm^2 , Akademia Górniczo–Hutnicza, Kraków) lub elektroda diamentowa domieszkowana borem (BDDE, średnica elektrody 3 mm, Windsor Scientific Ltd., Wielka Brytania).

Badania procesu adsorpcji wykonywałam w naczynku termostatowanym w temperaturze 298 K z wykorzystaniem potencjostatu–galwanostatu Autolab PGSTAT 10 (EcoChemie B.V., Utrecht, Holandia) z oprogramowaniem GPES (wersja 4.9) wraz z analizatorem odpowiedzi częstotliwościowej FRA. Do wykonania pomiarów adsorpcyjnych wykorzystałam układ trójelektrodowy, w skład którego wchodziły: rtęciowa elektroda o kontrolowanym wzroście powierzchni (CGMDE, powierzchnia elektrody 0.0095 cm^2 , czas trwania jednej kropli 3 s, Entech, Kraków) jako elektroda pracująca, nasycona elektroda chlorosrebrowa (Ag/AgCl , nasycony KCl), a elektrodą pomocniczą był drut platynowy.

Badania korozyjne przeprowadziłam z użyciem potencjostatu–galwanostatu Autolab PGSTAT 30 (EcoChemie, Utrecht, Holandia) z oprogramowaniem GPES (wersja 4.9) wraz z analizatorem odpowiedzi częstotliwościowej FRA2. Pomiary korozyjne prowadziłam w trójelektrodowym naczynku elektrolitycznym, w którym elektrodą roboczą była stal AISI 316L (powierzchnia aktywna 0.64 cm^2 , Medgal, Polska), elektrodą odniesienia – nasycona elektroda kalomelowa (NEK), a elektrodą pomocniczą – folia platynowa. Analizę mikroskopową powierzchni stali oceniłam z użyciem metalograficznego mikroskopu optycznego MMT 800BT (mikroLAB, Lublin, Polska).

Pomiary techniką ESI–MS prowadzone były z wykorzystaniem spektrometru mas Varian 500–MS LC Ion Trap (Palo Alto, CA, USA).

Topografia powierzchni elektrody BDDE analizowana była za pomocą mikroskopu siła tomowych AFM (Bruker, Santa Barbara, CA, USA).

Woltamperometryczne badanie i oznaczanie wybranych związków biologicznie czynnych na Hg(Ag)FE i BDDE

W celu wykonania oznaczeń wymienione i omówione uprzednio związki biologicznie czynne zbadane zostały techniką woltamperometrii fali prostokątnej (SWV) [41, 45, 46] lub adsorpcyjnej woltamperometrii fali prostokątnej (SWAdSV) [42–44, 47]. Dodatkowo, technikę woltamperometrii cyklicznej (CV) z powodzeniem zastosowano do zbadania procesów elektrodowych [42–47].

Dobór elektrolitu podstawowego oraz pH

W celu przeprowadzenia analiz woltamperometrycznych dla w/w związków na elektrodach Hg(Ag)FE [41–45] oraz na BDDE [46, 47], istotnym etapem moich badań była optymalizacja warunków prowadzonych pomiarów, tj. dobór odpowiedniego elektrolitu podstawowego w celu zapewnienia właściwego pH. Nie ulega bowiem wątpliwości, iż pH jest niezwykle ważnym parametrem w badaniach elektrochemicznych, który w znaczącym stopniu wpływa na rejestrowany sygnał (morfologię pików oraz na ich wysokości). Warto także dodać, iż skład elektrolitu podstawowego w istotny sposób wpływa na termodynamikę i kinetykę procesu przenoszenia ładunku [89]. Dlatego też – mając na uwadze powyższe rozważania – na początku sprawdziłam wpływ elektrolitu podstawowego na rejestrowane sygnały redukcji [41–45] oraz utleniania [46, 47].

W moich badaniach przetestowane zostały różne elektrolity podstawowe pod kątem ich przydatności do oznaczania w/w związków. Ze względu na szeroki zakres pH, jaki oferuje bufor Brittona–Robinsona (B–R), badania wstępne rozpoczęłam od rejestracji woltamperogramów w tym buforze. Analiza otrzymanych wyników doprowadziła mnie do wybrania dobrze ukształtowanych pików o dużej wartości natężenia prądu. Dlatego też dla związków nitenpyram, tiaclopyrd, klotianidyna oraz fenoksanil jako optymalny elektrolit podstawowy wybrałam bufor B–R. Ze względu na niezadawalające kształty piku zarejestrowane w buforze B–R dla związków cyjazofamid i fludioksonil, dodatkowo sprawdziłam także wpływ buforu cytrynianowo–fosforanowego (C–F) o podobnym pH, który okazał się być lepszym środowiskiem do pomiarów woltamperometrycznych. Ponadto, ze względu na fakt, że najlepszym środowiskiem do badania fenfuramu i paroksetyny na elektrodzie BDDE okazało się być środowisko kwaśne, przetestowałam także wpływ

kwasu siarkowego (VI) na woltamperometryczne zachowanie w/w związków. Uzyskane wyniki zestawiałam w tabeli 1.

Tabela 1. Elektrolity podstawowe stosowane w woltamperometrycznym badaniu wybranych związków biologicznie czynnych na elektrodach Hg(Ag)FE oraz BDDE.

Badany związek	Potencjał badanego piku E_p [V]		Elektrolit podstawowy	pH buforu	CH_2SO_4 [mol L ⁻¹]
Hg(Ag)FE					
<i>Nit</i> [41]	−1.45	−1.6	Bufor B–R	7.0	–
<i>Tcl</i> [41]	−1.45		Bufor B–R	7.0	–
<i>Clo</i> [42]	−0.6		Bufor B–R	9.0	–
<i>Cfd</i> [43]	−1.1		Bufor C–F	2.6	–
<i>Fen</i> [44]	−1.35		Bufor B–R	6.8	–
<i>Flu</i> [45]	−1.1		Bufor C–F	3.7	–
BDDE					
<i>Fnf</i> [46]	+1.5		H ₂ SO ₄	–	0.35
<i>Prx</i> [47]	+0.95		H ₂ SO ₄	–	0.10

Optymalizacja parametrów pomiarów

W celu prawidłowego woltamperometrycznego oznaczenia substancji niezwykle ważne jest, aby sygnał analityczny badanego związku był dobrze ukształtowany (również pod względem stosunku wysokości sygnału do jego szerokości), a także odpowiednio wysoki (w stosunku do ślepej próby). Warto także dodać, iż nieprawidłowo dobrane parametry mogą mieć znaczący wpływ na odpowiedź analityczną. W związku z powyższym, po wyborze elektrolitu podstawowego przystąpiłam do doboru optymalnych parametrów pomiarów techniką SWV oraz SWAdSV. Podczas optymalizacji wspomnianych wcześniej parametrów, niektóre z nich były zmieniane, podczas gdy inne utrzymywane były na stałym poziomie w wybranym uprzednio elektrolicie podstawowym. Otrzymane wyniki zebrałam w tabeli 2.

W tym miejscu warto także dodać, iż parametry techniki SWV, tj.: amplituda (E_{sw}), częstotliwość (f) oraz krok potencjału (ΔE), są ze sobą ściśle powiązane i mają połączony efekt działania na prąd pikowy uzyskiwany w wyniku pomiarów [90], tak więc istotne jest zoptymalizowanie w/w parametrów.

W przypadku pomiarów prowadzonych techniką SWAdSV, bardzo ważny jest dobór warunków prowadzenia etapu zateżania, tj. optymalizacja potencjału (E_{acc}) oraz czasu zateżania (t_{acc}). Zastosowanie bowiem etapu adsorpcji do wstępnego zateżania analitu do/na powierzchni elektrody prowadzi do zwiększania czułości elektrody i do otrzymania dobrze ukształtowanych pików o dużych wartościach natężeń prądu [42–44, 47]. Należy zwrócić uwagę na fakt, iż zastosowanie techniki SWV połączonej z zateżaniem analitu jest w zasadzie trudne do osiągnięcia na BDDE z powodu jej słabych właściwości adsorpcyjnych [46]. Niemniej jednak, możliwe jest oznaczanie niektórych związków organicznych na BDDE techniką adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej [47, 91, 92].

W toku badań na Hg(Ag)FE, niezwykle istotna okazała się także optymalizacja parametrów kondycjonowania, tj. potencjału (E_{cond}) i czasu kondycjonowania (t_{cond}). Dobierając bowiem odpowiednie warunki kondycjonowania można wpływać na parametry analityczne elektrody Hg(Ag)FE podczas pomiarów woltamperometrycznych. Warto dodać, że bardzo ważne jest zastosowanie odpowiedniej wartości potencjału kondycjonowania elektrody w warunkach kontrolowanego czasu w celu usunięcia z powierzchni elektrody substancji zanieczyszczających. W tym miejscu warto zwrócić uwagę na fakt, iż zastosowanie kondycjonowania Hg(Ag)FE w znaczący sposób wpływa na potencjał oraz natężenie pików klotianidyny, cyjazyfamidu oraz fludioksonilu.

Tabela 2. Optymalne parametry pomiarów wybranych związków biologicznie czynnych na elektrodach Hg(Ag)FE oraz BDDE.

Badany związek	E_{cond} [V]	t_{cond} [s]	E_{sw} [mV]	f [Hz]	ΔE [mV]	t_{eq} [s]	E_{acc} [mV]	t_{acc} [s]
Hg(Ag)FE								
<i>Nit</i> [41]	−1.20	5	20	30	5	10	–	–
<i>Tcl</i> [41]	−1.20	5	20	30	5	10	–	–
<i>Clo</i> [42]	−1.70	30	100	100	4	15	−0.20	20
<i>Cfd</i> [43]	−1.40	12	90	100	5	5	−0.45	5
<i>Fen</i> [44]	−1.20	20	60	50	2	10	−0.60	60
<i>Flu</i> [45]	−1.50	10	40	100	2	10	–	–
BDDE								
<i>Fnf</i> [46]	–	–	60	120	10	–	–	–
<i>Prx</i> [47]	–	–	60	180	7	–	+0.70	40

Walidacja metody analitycznej

Kolejnym etapem moich badań woltamperometrycznych było zarejestrowanie zależności natężenia prądu piku analizowanego związku od jego stężenia przy wykorzystaniu uprzednio zoptymalizowanych warunków eksperymentu. Analiza uzyskanych wyników doprowadziła mnie do wniosku, iż możliwe jest oznaczanie wszystkich badanych przeze mnie związków[41–47].

W następnej kolejności dla każdego z przedstawionych związków przeprowadziłam szczegółową statystykę uzyskanych danych. Na podstawie sporządzonych prostych wzorcowych wyznaczyłam granice wykrywalności (LOD) oraz oznaczalności (LOQ). W celu potwierdzenia poprawności opracowanych procedur woltamperometrycznego oznaczania wybranych związków biologicznie czynnych, obliczyłam także powtarzalność wyników oraz odzysk i precyzję metody. Uzyskane wyniki zebrałam w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki woltamperometrycznego oznaczania badanych związków biologicznie czynnych na elektrodach Hg(Ag)FE oraz BDDE.

Badany związek	Technika	Zakres liniowości [mol L ⁻¹]	LOD [mol L ⁻¹]	LOQ [mol L ⁻¹]
Hg(Ag)FE				
<i>Nit</i> [41]	SWV	(<i>E_{p1}</i>) 2.14×10 ⁻⁶ – 2.20×10 ⁻⁵	6.65×10 ⁻⁷	2.14×10 ⁻⁶
		(<i>E_{p2}</i>) 2.25×10 ⁻⁶ – 2.20×10 ⁻⁵	7.39×10 ⁻⁷	2.25×10 ⁻⁶
<i>Tcl</i> [41]	SWV	3.60×10 ⁻⁶ – 2.22×10 ⁻⁵	1.07×10 ⁻⁶	3.60×10 ⁻⁶
<i>Clo</i> [42]	SWAdSV	(I) 6.00×10 ⁻⁷ – 7.00×10 ⁻⁶	1.80×10 ⁻⁷	6.00×10 ⁻⁷
		(II) 7.00×10 ⁻⁶ – 4.00×10 ⁻⁵	1.27×10 ⁻⁶	4.22×10 ⁻⁶
<i>Cfd</i> [43]	SWAdSV	4.00×10 ⁻⁶ – 2.00×10 ⁻⁵	4.93×10 ⁻⁷	1.64×10 ⁻⁶
<i>Fen</i> [44]	SWV	5.00×10 ⁻⁷ – 4.00×10 ⁻⁶	6.49×10 ⁻⁸	2.16×10 ⁻⁷
	SWAdSV	1.00×10 ⁻¹⁰ – 9.00×10 ⁻¹⁰	2.83×10 ⁻¹¹	9.43×10 ⁻¹¹
<i>Flu</i> [45]	SWV	2.00×10 ⁻⁶ – 2.25×10 ⁻⁵	5.81×10 ⁻⁷	1.94×10 ⁻⁶
BDDE				
<i>Fnf</i> [46]	SWV	2.44×10 ⁻⁵ – 2.59×10 ⁻⁴	6.26×10 ⁻⁶	2.09×10 ⁻⁵
<i>Prx</i> [47]	SWAdSV	7.0×10 ⁻⁷ – 3.5×10 ⁻⁶	6.95×10 ⁻⁹	2.10×10 ⁻⁸

Analityczne zastosowanie opracowanych procedur analitycznych

Opracowane procedury woltamperometryczne z powodzeniem wykorzystałam do oznaczenia wybranych związków biologicznie czynnych w różnorodnych próbkach środowiskowych z dodatkiem analitu (wody naturalne) oraz w produktach rolnych z dodatkiem analitu (kukurydza, ryż, ziemniak, pszenżyto), a także w preparatach handlowych (Calypso® 480-SC, PONCHO 600 FS, RANMAN Top) oraz w preparacie farmaceutycznym (Nokturn®) [41–47]. W celu wyznaczenia stężenia badanych związków zastosowałam metodę wielokrotnego dodatku wzorca, a uzyskane wyniki woltamperometrycznego oznaczania związków biologicznie czynnych w próbkach zebrałam w tabeli 4. W tym miejscu chciałam zaznaczyć, iż wybranie przeze mnie wód naturalnych jako próbek docelowych do oznaczania pestycydów nie było przypadkowe. Pestycydy przenikają do wód powierzchniowych, w związku z czym konieczne jest opracowywanie procedur w celu kontrolowania ich obecności i poziomu w wodach rzecznych. Dodatkowo, wybór pozostałych próbek docelowych związany był z miejscem zastosowania badanego związku (np. w przypadku klotianidyny – oznaczanie w kukurydzy ze względu na zastosowanie tego pestycydu do zaprawiania nasion kukurydzy; związku cyjazofamid – oznaczanie w ziemniaku ze względu na jego zastosowanie do kontroli zarazy na ziemniaku; etc.).

W oznaczaniu związków nitenpyram i tiaklopryd w próbkach wody z rzeki Dunaj oraz w preparacie handlowych Calypso® 480-SC jako metodę porównawczą zastosowałam wysokosprawną chromatografię cieczową z detektorem z matrycą diodową (HPLC–DAD) uzyskując zgodne wyniki [41].

Tabela 4. Wyniki woltamperometrycznego oznaczania badanych związków biologicznie czynnych w wybranych próbkach z dodatkiem analitem na elektrodach Hg(Ag)FE oraz BDDE.

Badany związek	Próbka badana	$c_{dekl.} [mol L^{-1}]$	$c_{znal.} [mol L^{-1}]$	RDS [%]	Odzysk [%]
Hg(Ag)FE					
Nit [41]	Woda z rzeki Dunaj ^[a]	$(E_{p1}) 7.86 \times 10^{-6}$	9.31×10^{-6}	4.1	118.5
		$(E_{p2}) 7.86 \times 10^{-6}$	9.86×10^{-6}	4.1	120.3
Tcl [41]	Woda z rzeki Dunaj ^[a]	9.50×10^{-6}	8.59×10^{-6}	2.3	90.42
	Calypso® 480–SC ^[a]	1.22×10^{-5}	1.12×10^{-5}	4.9	91.8
Clo [42]	Woda z rzeki Warta ^[b]	1.00×10^{-6}	$0.99 \pm 0.04 (\times 10^{-6})$	3.9	99.3
	Kukurydza ^[c]	2.00×10^{-6}	$2.02 \pm 0.12 (\times 10^{-6})$	3.7	101.1
	Kukurydza + PONCHO 600 FS ^[c]	6.05×10^{-6}	$6.01 \pm 0.13 (\times 10^{-6})$	1.4	99.5
Cfd [43]	Woda z rzeki Dunaj ^[a]	5.00×10^{-6}	$5.02 \pm 0.07 (\times 10^{-6})$	1.3	100.5
	Ziemniak ^[c]	9.00×10^{-6}	$9.05 \pm 0.17 (\times 10^{-6})$	1.2	100.6
	RANMAN Top ^[c]	5.00×10^{-6}	$4.98 \pm 0.05 (\times 10^{-6})$	1.0	99.6
Fen [44]	Woda z rzeki Warta ^[a]	5.00×10^{-10}	$5.070 \pm 0.003 (\times 10^{-10})$	0.5	101.3
	Ryż ^[a]	2.00×10^{-10}	$2.18 \pm 0.14 (\times 10^{-10})$	6.6	108.8
Flu [45]	Woda z rzeki Warta ^[c]	4.00×10^{-6}	$3.82 \pm 0.16 (\times 10^{-6})$	4.2	95.4
BDDE					
Fnf [46]	Woda z rzeki Warta ^[c]	100.0×10^{-6}	$104.2 \pm 3.5 (\times 10^{-6})$	2.1	104.3
	Woda z rzeki Bobrza ^[c]	100.0×10^{-6}	$98.3 \pm 7.6 (\times 10^{-6})$	4.8	98.4
	Woda z rzeki Mroga ^[c]	100.0×10^{-6}	$103.7 \pm 4.2 (\times 10^{-6})$	2.6	103.7
	Woda z rzeki Widawka ^[c]	100.0×10^{-6}	$102.8 \pm 6.4 (\times 10^{-6})$	3.9	102.9
	Woda z zalewu Umer ^[c]	100.0×10^{-6}	$101.5 \pm 7.4 (\times 10^{-6})$	4.6	101.6
	Pszenżyto ^[c]	80.0×10^{-6}	$79.8 \pm 3.5 (\times 10^{-6})$	2.8	99.7
Prx [47]	Nokturn® ^[a]	$m_{dekl.} [mg]$	$m_{znal.} [mg]$	RDS [%]	Odzysk [%]
		20.00	20.18 ± 0.15	0.8	99.6

^[a] n=5; ^[b] n=6; ^[c] n=4; ^[d] Odzysk = $100 \% + [(c_{znal.} - c_{dekl.}) / c_{dekl.}] \times 100 \%$

Wpływ interferencji na oznaczanie wybranych związków

Jednym z etapów moich badań było także określenie wpływu innych substancji elektroaktywnych na możliwości oznaczania wybranych związków biologicznie czynnych [43, 44, 47] przy zastosowaniu wcześniej opracowanych procedur woltamperometrycznych. Badania te miały na celu określenie wpływu obcej substancji na wysokość piku analizowanego związku, a w przypadku ewentualnego pojawienia się innych sygnałów na rejestrowanych woltamperogramach – jego ewentualnego wpływu na sygnał badany. Badanie wpływu interferentów wykonywałam na elektrodzie Hg(Ag)FE dla związków cyjazofamid [43] i fenoksanil [44] oraz na BDDE dla paroksetyny [47], a weryfikacje prowadziłam analizując sygnał pochodzący od badanego związku o stałym stężeniu ($c_{Cfd} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $c_{Fen} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; $c_{Prx} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

W przypadku paroksetyny zaobserwowałam, iż tylko wysokie stężenia kwasu askorbinowego zwiększały sygnał badanego związku, podczas gdy glukoza nie wpływała znacząco na odpowiedź analityczną.

W toku badań cyjazofamidu i fenoksanilu okazało się, że w niektórych przypadkach nie tylko wysokie, ale także nawet niskie stężenia innych substancji elektroaktywnych (pestycydów) wpływają na możliwości oznaczania analizowanych związków. Jedynie obecność kationów metali w obecności badanych związków nie wpływała na ich sygnały.

Badania procesów elektrodowych

Po opracowaniu procedury woltamperometrycznego (SWV, SWAdSV) oznaczania wybranych związków biologicznie czynnych [42–47], kolejnym etapem moich badań było zastosowanie techniki woltamperometrii cyklicznej (CV) do elektrochemicznego badania procesów zachodzących na elektrodach Hg(Ag)FE [42–45] oraz BDDE [46–47] dla wybranych związków. Zastosowanie przemiatania potencjałem umożliwia określenie charakteru rejestrowanego prądu, tj. odwracalności bądź nieodwracalności procesu utleniania / redukcji badanego związku, a dodatkowo pozwala także określić charakter zachodzącego procesu elektrodowego (reakcja kontrolowana dyfuzyjnie lub adsorpcyjnie). Zestawienie uzyskanych wyników przedstawiłam w tabeli 5.

W tym miejscu warto dodać, iż w sytuacji, gdy prąd piku (I_p) wzrastał liniowo wraz ze wzrostem pierwiastka z szybkości skanowania ($v^{1/2}$), oznaczało to, iż etapem limitującym szybkość reakcji elektrodowej była dyfuzja substancji elektrodowoczynnej do powierzchni elektrody, natomiast wykładniczy wzrost I_p w funkcji $v^{1/2}$ świadczył o zachodzącej na elektrodzie pracującej adsorpcji substancji elektrodowo czynnej [93]. Dodatkowo, w celu potwierdzenia uzyskanych wyników sporządziłam wykres zależności logarytmu dziesiętnego z prądu piku ($\log I_p$) od logarytmu dziesiętnego z szybkości skanowania ($\log v^{1/2}$). Zgodnie z danymi literaturowymi, dla procesów dyfuzji i adsorpcji wartość liczbową współczynnika nachylenia prostej w/w funkcji musi się wynosić odpowiednio 0.5 i 1 [93].

Warto także zauważyć, iż na BDDE dla obydwu badanych związków [46, 47] otrzymałam wyniki świadczące o całkowitej dyfuzji substancji badanych, co jest zazwyczaj typowe dla elektrod BDDE wykorzystywanych do oznaczania związków organicznych ze względu na niskie właściwości adsorpcyjne tego materiału elektrodowego [94].

Dodatkowo, w przypadku związków fenfuram i paroksetyny [46, 47] zastosowana została technika spektrometrii mas z jonizacją typu elektrorozpylanie (ESI–MS), dzięki której określone zostały produkty reakcji elektroredukcji lub elektROUTlenienia badanych związków o znaczeniu biologicznym oraz zaproponowany został mechanizm elektrodowy.

Tabela 5. Wyniki badania procesów elektrodowych techniką CV dla wybranych związków biologicznie czynnych na elektrodach Hg(Ag)FE oraz BDDE.

Badany związek	Odwracalność procesu	Charakter procesu	
Hg(Ag)FE			
Clo [42]	proces nieodwracalny	charakter adsorpcyjny	
		$I_p \text{ (}\mu\text{A)} = 0.066 \nu \text{ (mV s}^{-1}\text{)} + 0.477$ $R^2 = 0.998$	$\log I_p \text{ (}\mu\text{A)} = \mathbf{0.993} \log \nu \text{ (mV s}^{-1}\text{)} + 1.859$ $R^2 = 0.995$
Cfd [43]	proces nieodwracalny	charakter adsorpcyjny	
		$I_p \text{ (}\mu\text{A)} = 0.0007 \nu \text{ (mV s}^{-1}\text{)} - 0.0047$ $R^2 = 0.998$	$\log I_p \text{ (}\mu\text{A)} = \mathbf{0.997} \log \nu \text{ (mV s}^{-1}\text{)} + 0.190$ $R^2 = 0.991$
Fen [44]	proces quasi-odwracalny	charakter adsorpcyjny	
		$I_p \text{ (}\mu\text{A)} = 0.017 \nu \text{ (mV s}^{-1}\text{)} + 0.109$ $R^2 = 0.996$	$\log I_p \text{ (}\mu\text{A)} = \mathbf{1.031} \log \nu \text{ (mV s}^{-1}\text{)} - 1.730$ $R^2 = 0.993$
Flu [45]	proces nieodwracalny	charakter dyfuzyjny	
		$I_p \text{ (}\mu\text{A)} = 0.676 \nu^{1/2} \text{ (mV s}^{-1}\text{)}^{1/2} + 0.038$ $R^2 = 0.997$	$\log I_p \text{ (}\mu\text{A)} = \mathbf{0.494} \log \nu \text{ (mV s}^{-1}\text{)} - 0.153$ $R^2 = 0.998$
BDDE			
Fnf [46]	proces nieodwracalny	charakter dyfuzyjny	
		$I_p \text{ (}\mu\text{A)} = 0.471 \nu^{1/2} \text{ (mV s}^{-1}\text{)}^{1/2} + 0.535$ $R^2 = 0.998$	$\log I_p \text{ (}\mu\text{A)} = \mathbf{0.430} \log \nu \text{ (mV s}^{-1}\text{)} - 0.179$ $R^2 = 0.998$
Prx [47]	proces nieodwracalny	charakter dyfuzyjny	
		$I_p \text{ (}\mu\text{A)} = 0.013 \nu^{1/2} \text{ (mV s}^{-1}\text{)}^{1/2} + 0.005$ $R = 0.997$	$\log I_p \text{ (}\mu\text{A)} = \mathbf{0.450} \log \nu \text{ (mV s}^{-1}\text{)} + 1.783$ $R = 0.996$

Badania adsorpcyjne

W związku z faktem, iż wcześniejsze badania na elektrodzie Hg(Ag)FE wykazały, że dla cyjazofamidu [43] i fenoksanilu [44] zachodzi adsorpcja substancji elektrodowoczynnej na powierzchni elektrody oraz że możliwe jest oznaczanie w/w związków metodą woltamperometrii strippingowej, to kolejnym etapem moich badań było zbadanie procesów adsorpcji techniką impedancji faradajowskiej. W pomiarach tych jako elektrodę pracującą zastosowałam elektrodę CGMDE ze względu na fakt, iż jest to elektroda charakteryzująca się idealną polaryzowalnością wynikającą z jednorodności powierzchni granicznej rtęć / elektrolit podstawowy w porównaniu z innymi elektrodami stałymi. Niemniej jednak, zakłada się, że pomimo zastosowania w/w elektrody pracującej badane procesy adsorpcji powinny zachodzić w taki sam sposób zarówno na Hg(Ag)FE, jak i na CGMDE [17], co jest związane z tym, iż elektroda Hg(Ag)FE zawiera ciekły amalgamat srebra, który zachowuje właściwości czystej rtęci.

Pomiary adsorpcyjne dla obydwu związków prowadzono przy częstotliwościach w zakresie 200 – 1000 Hz. Ze względu na fakt, iż we wszystkich badanych układach stwierdzono dyspersję częstotliwościową, to otrzymane wartości pojemności różniczkowej ekstrapolowano do częstotliwości zerowej. Dodatkowo, potencjały ładunku zerowego (E_z) wyznaczano przy użyciu elektrody strumieniowej z dokładnością ± 0.10 mV, natomiast napięcie powierzchniowe przy potencjale ładunku zerowego (γ_z) mierzono stosując metodę największego ciśnienia wewnątrz kropli rtęci podaną przez Schiffrina [95, 96]. Dokładność wyznaczania γ_z wynosiła ± 0.2 mN m⁻¹.

Analiza uzyskanych wyników dla obydwu badanych pestycydów wskazywała, że wprowadzenie związków do roztworu elektrolitu podstawowego spowodowało znaczne obniżenie pojemności różniczkowej w szerokim zakresie potencjałów (od – 400 mV do – 1200 mV), która coraz bardziej obniżała się wraz ze wzrostem stężenia związków. Takie obniżenie należy wiązać z obszarem potencjałów silnej adsorpcji. Zaobserwowałam także, iż wzrost stężenia badanych związków w roztworze elektrolitu podstawowego powodował zawsze przesunięcie wartości E_z w kierunku potencjałów mniej ujemnych, co jest charakterystyczne dla adsorpcji dipoli dodatnich i wskazuje na niepłaską orientację cząsteczki na powierzchni rtęci. Dodatkowo wraz ze wzrostem stężenia związków w elektrolicie podstawowym wzrastała adsorpcja substancji organicznej na rtęci, o czym świadczył spadek wartości napięcia powierzchniowego przy potencjale ładunku zerowego.

W przypadku fenoksanilu na krzywej pojemności różniczkowej uzyskanej dla samego elektrolitu podstawowego zaobserwowałam także charakterystyczne maksimum (przy $E \approx -600$ mV), które mogło być rezultatem zmiany orientacji cząsteczek wody w warstwie podwójnej. Należy również zauważyć, że na krzywych pojemnościowych nie zaobserwowałam obecności pików adsorpcji dla *Fen* (oczywiście w stosowanym w badaniach zakresie potencjałów), ale wydawał się być zaznaczony pik desorpcji, którego wysokość wzrastała wraz ze wzrostem stężenia adsorbentu w roztworze elektrolitu podstawowego. Uzyskane wyniki zebrałam w tabeli 6.

Tabela 6. Wartości potencjału ładunku zerowego (E_z) i napięcia powierzchniowego przy potencjale ładunku zerowego (γ_z) na granicy faz Hg / elektrolit podstawowy oraz Hg / elektrolit podstawowy + badany związek.

c [mol L ⁻¹]	<i>Cfd</i> [43]		<i>Fen</i> [44]	
	$-E_z$ [mV]	γ_z [mN m ⁻¹]	$-E_z$ [mV]	γ_z [mN m ⁻¹]
0	437.0	423.0	406.7	424.7
3.00×10⁻⁶	434.0	421.3	405.2	423.8
6.00×10⁻⁶	431.8	419.6	403.7	423.0
9.00×10⁻⁶	430.0	418.8	403.0	420.5
1.20×10⁻⁵	428.0	417.1	402.3	417.9
1.50×10⁻⁵	425.3	416.3	401.2	416.3
2.00×10⁻⁵	—	—	399.0	415.4
2.50×10⁻⁵	—	—	395.0	414.6
3.00×10⁻⁵	418.2	414.6	394.0	409.5
5.00×10⁻⁵	412.0	412.9	—	—
7.00×10⁻⁵	395.7	412.1	—	—

Badania korozyjne

Ze względu na fakt, iż pestycydy są obecnie stosowane w rolnictwie na masową skalę, bardzo ważnym aspektem było zbadanie ich wpływu na właściwości korozyjne materiałów metalicznych. Pestycydy mogą wykazywać właściwości żrące, a elementami najbardziej narażonymi na ich działanie korozyjne są metalowe części narzędzi ogrodniczych i urządzeń rolniczych [97]. Określenie odporności na korozję ogólną i wżerową materiałów metalicznych jest możliwe w warunkach laboratoryjnych przy zastosowaniu metod elektrochemicznych.

W celu oceny właściwości korozyjnych próbki stali nierdzewnej AISI 316L, stosowanej do produkcji narzędzi rolniczych, przeprowadzono analizę elektrochemiczną w roztworze 3.5 % chlorku sodu z dodatkiem badanych pestycydów (fludioksonil [45] i fenfuram [46]) jako czynników korozyjnych z wykorzystaniem metody pomiaru potencjału korozyjnego (E_{cor}) w obwodzie otwartym (OCP), metody pomiaru oporu polaryzacyjnego (R_p) w oparciu o charakterystykę Stearn–Geary’ego, metody elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) oraz metody polaryzacji anodowej. W tabeli 7 zestawiono wartości parametrów opisujących właściwości korozyjne badanej stali AISI 316L. W celu oceny charakteru i rozmiaru zniszczeń korozyjnych wykonano również analizę mikroskopową powierzchni badanej stali z wykorzystaniem mikroskopu optycznego.

Uzyskane wartości parametrów korozyjnych oraz charakterystyki impedancyjne pokazały, że badane pestycydy mają różny wpływ na odporność stali AISI 316L na korozję ogólną (równomierną). Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że *Flu* pogarsza odporność korozyjną analizowanej stali, natomiast *Fnf* – nieznacznie polepsza. Na podstawie wartości potencjałów przebiccia (E_{pit}) wyznaczonych z anodowych charakterystyk potencjodynamicznych można stwierdzić, że obydwa pestycydy polepszają odporność stali na korozję wżerową w wyniku utworzenia bardziej zwartej warstewki pasywnej na powierzchni stali. Dodatkowo, przeprowadzona analiza mikroskopowa powierzchni stali po polaryzacji anodowej pokazała, że w roztworach zawierających pestycydy powstawało mniej punktowych wżerów niż w roztworze NaCl bez dodatku pestycydów. Można zatem stwierdzić, że pestycydy te działają w tym przypadku jako inhibitory korozji.

Tabela 7. Wartości parametrów korozyjnych stali AISI 316L w 3.5 % roztworze NaCl bez oraz z dodatkiem badanych pestycydów.

Roztwór	E_{cor} [V]	R_p [$M\Omega cm^2$]	CR [mm rok ⁻¹]	E_{pit} [V]
NaCl ^[a] [45, 46]	-0.1409 ± 0.0015	0.449 ± 0.050	$(6.25 \pm 0.75) \times 10^{-4}$	0.40
NaCl + <i>Flu</i> ^[a] [45]	-0.205 ± 0.046	0.195 ± 0.038	$(1.43 \pm 0.28) \times 10^{-3}$	0.65
NaCl + <i>Fnf</i> ^[a] [46]	-0.146 ± 0.025	0.544 ± 0.033	$(5.19 \pm 0.13) \times 10^{-4}$	1.18

^[a] n=4

Podsumowanie

Tematyka badań zawartych w niniejszej rozprawie doktorskiej, opisana cyklem jednotematycznych publikacji, dotyczy zastosowania elektrod pracujących nowej generacji (Hg(Ag)FE oraz BDDE) jako narzędzi w woltamperometrycznym badaniu i oznaczaniu związków biologicznie czynnych. Analizowanymi przeze mnie obiektami badań były elektrodowo czynne związki organiczne o znaczeniu biologicznym (pestycydy oraz lek).

W związku z realizacją podjętego przeze mnie tematu oraz postawionych celów, wykonałam szereg ukierunkowanych badań. Dla każdego badanego związku zoptymalizowałam warunki oraz parametry pomiarów technikami woltamperometrii fali prostokątnej lub adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej fali prostokątnej. Opracowałam także analityczne metody oznaczania, a także przeprowadziłam walidację uzyskanych procedur. Ich poprawność zweryfikowałam poprzez oznaczenie związków biologicznie czynnych w różnorodnych próbkach środowiskowych (wody naturalne) oraz w produktach rolnych (kukurydza, ryż, ziemniak, pszenżyto), a także w preparatach handlowych (Calypso[®] 480-SC, PONCHO 600 FS, RANMAN Top) oraz w preparacie farmaceutycznym (Nokturn[®]). Dodatkowo, w celu uzyskania informacji dotyczącej charakteru procesu zachodzącego na elektrodzie pracującej wykonałam badania procesu elektrodowego techniką woltamperometrii cyklicznej.

Podsumowując część analityczną, uzyskane wyniki pokazują, iż elektrody nowej generacji, tj. Hg(Ag)FE oraz BDDE, mogą być z powodzeniem zastosowane jako elektrody pracujące, wykorzystywane do woltamperometrycznych analiz związków biologicznie aktywnych.

Dodatkowo tematyka mojej rozprawy doktorskiej związana była z postawieniem sobie szeregu istotnych dodatkowych celów badawczych. Istotnym było więc przeprowadzenie badań procesów adsorpcyjnych, a także określenie właściwości korozyjnych stali nierdzewnej stosowanej do produkcji narzędzi ogrodniczych z zastosowaniem metod elektrochemicznych. Przeprowadzona została także analiza powierzchni badanej stali z użyciem metod mikroskopowych. Ważnym aspektem w moich badaniach było również zastosowanie metody spektrometrii mas z jonizacją typu elektrorozpylanie w celu określenia produktów reakcji elektrodowej badanych związków organicznych. Zbadana została także topografia powierzchni elektrody BDDE przy zastosowaniu metod mikroskopowych.

(kolorem niebieskim zaznaczono publikacje stanowiące treść rozprawy doktorskiej)

- [1] M. Biziuk, „*Pestycydy – występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie*”, Wydawnictwo Naukowo–Techniczne, Warszawa, 2001.
- [2] L. Švorc, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 5755–5773.
- [3] J. Barek, A. G. Fogg, A. Muck, J. Zima, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 31 (2001) 291–309.
- [4] J. Barek, J. Fischer, T. Navratil, K. Peckova, B. Yosypchuk, J. Zima, *Electroanalysis* 19 (2007) 2003–2014.
- [5] A. E. Fischer, Y. Show, G. M. Swain, *Anal. Chem.* 76 (2004) 2553–2560.
- [6] B. Yosypchuk, L. Novotny, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 32 (2002) 141–151.
- [7] L. Novotny, B. Yosypchuk, *Chem. Listy* 94 (2000) 1118–1120.
- [8] O. Mikkelsen, K. Schroeder, *Anal. Lett. Part A* 33 (2000) 3253–3269.
- [9] Z. Kowalski, *Polski Patent* No P–319 (1997) 984.
- [10] R. Piech, B. Baś, W. Kubiak, *Electroanalysis* 19 (2007) 2342–2350.
- [11] P. Kapturski, *Praca doktorska*, Akademia Górniczo–Hutnicza, Kraków, 2012.
- [12] B. Baś, *Anal. Chim. Acta* 570 (2006) 195–201.
- [13] R. Piech, B. Baś, W. W. Kubiak, *Electroanalysis* 19 (2007) 2342–2350.
- [14] R. Piech, B. Baś, W. W. Kubiak, *J. Electroanal. Chem.* 621 (2008) 43–48.
- [15] R. Piech, B. Baś, W. W. Kubiak, *Talanta* 76 (2008) 295–300.
- [16] B. Baś, M. Jakubowska, Ł. Górski, *Talanta* 84 (2011) 1032–1037.
- [17] S. Skrzypek, *Electroanalysis* 23 (2011) 2781–2788.
- [18] S. Skrzypek, *Electroanalysis* 22 (2010) 2339–2346.
- [19] S. Skrzypek, S. Smarzewska, W. Ciesielski, *Electroanalysis* 24 (2012) 1153–1159.
- [20] S. Smarzewska, S. Skrzypek, W. Ciesielski, *Electroanalysis* 24 (2012) 1966–1972.
- [21] O. Vajdle, J. Zbiljić, B. Tasić, D. Jović, V. Guzsvány, A. Djordjevic, *Electrochim. Acta* 132 (2014) 49–57.
- [22] S. Smarzewska, D. Guziejewski, M. Skowron, S. Skrzypek, W. Ciesielski, *Cent. Eur. J. Chem.* 12 (2014) 1239–1245.
- [23] S. Smarzewska, S. Skrzypek, W. Ciesielski, *Electroanalysis* 24 (2012) 1591–1596.
- [24] D. Guziejewski, M. Brycht, S. Skrzypek, A. Nosal–Wiercińska, W. Ciesielski, *Electroanalysis* 24 (2012) 2303–2308.
- [25] S. Smarzewska, R. Metelka, D. Guziejewski, M. Skowron, S. Skrzypek, M. Brycht, W. Ciesielski, *Anal. Methods* 6 (2014) 1884–1889.

- [26] M. Putek, V. Guzsvány, B. Tasić, Zs. Papp, J. Zarębski, A. Bobrowski, *Electroanalysis* 24 (2012) 2258–2266.
- [27] V. Guzsvány, J. Petrović, J. Krstić, Zs. Papp, M. Putek, L. Bjelica, A. Bobrowski, B. Abramović, *J. Electroanal. Chem.* 699 (2013) 33–39.
- [28] A. Fujishima, Y. Einaga, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Diamond Electrochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [29] M. Gumustas, S. A. Ozkan, *Anal. Bioanal. Chem.* 397 (2010) 189–203.
- [30] Y. Altun, B. Uslu, S. A. Ozkan, *Anal. Lett.* 43 (2010) 1958–197.
- [31] B. Uslu, D. Canbaz, *Pharmazie* 65 (2010) 245–250.
- [32] J. Barek, K. Jandrová, K. Pecková, J. Zima, *Talanta* 74 (2007) 421–426.
- [33] J. Musilová, J. Barek, K. Pecková, *Electroanalysis* 23 (2011) 1236–1244.
- [34] J. Zavázalová, H. Dejmková, J. Barek, K. Pecková, *Electroanalysis* 25 (2013) 253–262.
- [35] L. Švorc, J. Sochr, J. Svitková, M. Rievaj, D. Bustin, *Electrochim. Acta* 87 (2013) 503–510.
- [36] L. Švorc, J. Sochr, P. Tomčík, M. Rievaj, D. Bustin, *Electrochim. Acta* 68 (2012) 227–234.
- [37] L. Švorc, J. Sochr, M. Rievaj, P. Tomčík, D. Bustin, *Bioelectrochem.* 88 (2012) 36–41.
- [38] L. Švorc, P. Tomčík, J. Svitková, M. Rievaj, D. Bustin, *Food Chem.* 135 (2012) 1198–1204.
- [39] L. Bandžuchová, L. Švorc, J. Sochr, J. Svitková, J. Chýlkova, *Electrochim. Acta* 111 (2014) 242–249.
- [40] K. Tyszczyk–Rotko, L. Bęczkowska, A. Nosal–Wiercińska, *Diamond Relat. Mater.* 50 (2014) 86–90.
- [41] M. Brycht, O. Vajdle, J. Zbiljić, Z. Papp, V. Guzsvány, S. Skrzypek, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 10652–10665.
- [42] M. Brycht, S. Skrzypek, V. Guzsvány, J. Berenji, *Talanta* 117 (2013) 242–249.
- [43] M. Brycht, S. Skrzypek, A. Nosal–Wiercińska, S. Smarzewska, D. Guziejewski, W. Ciesielski, B. Burnat, A. Leniart, *Electrochim. Acta* 134 (2014) 302–308.
- [44] M. Brycht, S. Skrzypek, J. Robak, V. Guzsvány, O. Vajdle, J. Zbiljić, A. Nosal–Wiercińska, D. Guziejewski, G. Andrijewski, *J. Electroanal. Chem.* 738 (2015) 69–76.
- [45] M. Brycht, B. Burnat, S. Skrzypek, V. Guzsvány, N. Gutowska, J. Robak, A. Nosal–Wiercińska, *Electrochim. Acta* 158 (2015) 287–297.

- [46] M. Brycht, S. Skrzypek, K. Kaczmarek, B. Burnat, A. Leniart, N. Gutowska, *Electrochim. Acta* 169 (2015) 117–125.
- [47] M. Brycht, S. Skrzypek, N. Karadaş, S. Smarzewska, B. Bozal–Palabiyik, S. A. Özkan, B. Uslu, *Ionics* (2015), doi: 10.1007/s11581-015-1390-6.
- [48] L. Róžański, „Przemiany pestycydów w organizmach żywych i w środowisku”, Wydawnictwo Agra–Enviro Lab, Poznań, 1998.
- [49] M. Kosikowska, M. Biziuk, *Ecol. Chem. Eng. S* 16 (2009) 207–220.
- [50] P. Jeschke, R. Nauen, M. Schindler, A. Elbert, *J. Agric. Food. Chem.* 59 (2011) 2897–2908.
- [51] P. Jeschke, R. Nauen, *Pest Manag. Sci.* 64 (2008) 1084–1098.
- [52] P. Dobson, O. Tinembart, R. D. Fisch, P. Junquera, *Veterinary Record* 147 (2000) 709–713.
- [53] A. Elbert, M. Haas, B. Springer, W. Thielert, R. Nauen, *Pest. Manag. Sci.* 64 (2008) 1099–1105.
- [54] V. Guzsvany, Z. Papp, I. Švancara, K. Vytřas, *Sensing in Electroanalysis* 6 (2011), 231–246.
- [55] US EPA Pesticide Fact Sheet, Thiacloprid, No. 7501C, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, 09.2003, Online (dostęp 01.05.2015)
http://www.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-014019_26-Sep-03.pdf
- [56] M. Schuld, R. Schmuck, *Ecotoxicology* 9 (2000) 197–205.
- [57] FAO Specifications and Evaluations for Agricultural Pesticides, Thiacloprid, 2010, Online (dostęp 01.04.2015)
http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/Thiacloprid_2010.pdf.
- [58] US EPA Pesticide Fact Sheet, Clothianidin, No. 7501C, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, 05.2003, Online (dostęp 01.04.2015)
http://www.epa.gov/opp00001/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-044309_30-May-03.pdf
- [59] H. Uneme, Chemistry of Clothianidin and Related Compounds, *J. Agric. Food Chem.* 59 (2011) 2932–2937.
- [60] FAO Specifications and Evaluations for Agricultural Pesticides, Clothianidin, 2011, Online (dostęp 01.05.2015)

- http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/Clothianidin2011.pdf
- [61] T. Deliopoulos, P. S. Kettlewell, M. C. Hare, *Crop Protection* 29 (2010) 1059–1075.
- [62] US EPA. Pesticide Fact Sheet, Cyazofamid, No. 7501C, Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, 09.2004, Online (dostęp 01.05.2015)
http://www.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-085651_01-Sep-04.pdf
- [63] T. Ohshima, T. Komyoji, S. Mitani, N. Matsuo, T. Nakajima, *J. Pestic. Sci.* 29 (2004) 136–138.
- [64] FAO Specifications and Evaluations for Agricultural Pesticides, Cyazofamid, 2015, Online (dostęp 01.04.2015)
http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/Cyazofamid_2015_02.pdf
- [65] K. Paranjape, V. Gowariker, V. N. Krishnamurthy, S. Gowariker (Eds.), “*The Pesticide Encyclopedia*”, CABI Publishing, Wallingford, 2014, 571.
- [66] A. H. A. Abo Ellil, *Egypt. J. Phytopathol.* 33 (2005) 21–32.
- [67] A. M. Malti, A. T. Lilani, *The Agrochemical Industry*, in: J. A. Kent (Eds.), “*Kent and Riegels Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*”, Vol. 1, Ch. 17, 11th Edition, Springer Science & Business Media, 2010, 733.
- [68] National Registration Authority for Agricultural and Veterinary Chemicals, “*Evaluation of the new active Fludioxonil in the product Maxim 100 FS Fungicide Seed Treatment*”, NRA, Canberra, Australia, 2000.
- [69] L. Vaquero–Fernandez, A. Saenz–Hernaez, J. Sanz–Asensio, P. Fernandez–Zurbano, M. Sainz–Ramirez, B. Pons–Jubera, M. Lopez–Alonso, S. I. Epifanio–Fernandez, M. T. Martinez–Soria, *J. Sci. Food Agric.* 88 (2008) 1943–1948.
- [70] FAO Specifications and Evaluations for Agricultural Pesticides, Fludioxonil 47–84 JMPR 2004, Online (dostęp 01.04.2015)
http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Reports_1991-2006/report2004jmp.pdf
- [71] K. Paranjape, V. Gowariker, V. N. Krishnamurthy, S. Gowariker (Eds.), “*The Pesticide Encyclopedia*”, CABI Publishing, Wallingford, 2014, 196.
- [72] R. M. Hollingworth, *Inhibitors and Uncouplers of Mitochondrial Oxidative Phosphorylation*, in: R. I. Krieger, W. C. Krieger (Eds.), “*Handbook of Pesticide*

- Toxicology, Principles and Agents*”, Vol. 2, Ch. 57, 2nd Edition, Elsevier Academic Press, San Diego, CA, USA, 2001, 1196.
- [73] K. Krümmeler (Eds.), “*Pharmaceuticals in the environment: Sources, fate, effects, and risks*”, 2nd Edition Springer, Berlin, 2004.
- [74] A. Nikolaou, G. Lofrano, *Green Technologies for Wastewater Treatment*, in: G. Lofrano (Ed.), “*Detection of Transformation Products of Emerging Contaminants*”. Ch. 2, Springer, 2012, 19–29.
- [75] J. Kumirska, *Autoreferat*, Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk, 2014
- [76] E. T. Møllerup, P. Plenge, *Psychopharmacology* 89 (1986) 436–439.
- [77] M. Bourin, *Hum. Psychopharmacol.* 18 (2003) 185–190.
- [78] C. M. Kaye, R. E. Haddock, P. F. Langley, G. Mellows, T. C. G. Taker, B. D. Zussman, W. H. Greb, *Acta Psychiat. Scand.* 80 (1989) 60–75.
- [79] Zs. Papp, V. Guzsány, I. Švancara, K. Vytrás, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 5161–5171.
- [80] V. Guzsány, Zs. Papp, I. Švancara, K. Vytrás, *Sensing in Electroanalysis* 6 (2011) 231–246.
- [81] F. Gaál, V. Guzsány, L. Bjelica, *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (2007) 1465–1475.
- [82] Zs. Papp, I. Švancara, V. Guzsány, K. Vytrás, F. Gaál, L. Bjelica, B. Abramović, *Sensing in Electroanalysis* 4 (2009) 47–58.
- [83] V. Guzsány, Zs. Papp, J. Zbiljić, O. Vajdle, M. Rodić, *Molecules* 16 (2011) 4451–4466.
- [84] D. Guziejewski, S. Skrzypek, A. Łuczak, W. Ciesielski, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 76 (2011) 131–142.
- [85] D. Guziejewski, S. Skrzypek, W. Ciesielski, *Food. Anal. Methods* 5 (2012) 373–380.
- [86] N. Erk, I. Biryol, *Pharmazie* 58 (2003) 699–704.
- [87] R. Piech, M. Rumin, B. Paczosa–Bator, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 7528–7539.
- [88] H. P. A. Nouws, C. Delerue–Matos, A. A. Barros, J. A. Rodrigues, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 42 (2006) 341–346.
- [89] P. T. Kissinger, W. R. Heinemann, “*Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*”, 2nd Edition, Taylor & Francis, New York, 1996.
- [90] V. Mirceski, S. Komorsky–Lovric, M. Lovric, F. Scholz (Eds.), “*Square–Wave Voltammetry: Theory and Applications*”, Springer–Verlag, Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [91] J. Barek, J. Fischer, T. Navratil, K. Peckova, B. Yosypchuk, J. Zima, *Electroanalysis* 19 (2007) 2003–2014.

- [92] K. Pecková, J. Musilová, J. Barek, Boron-doped diamond film electrodes – new tool for voltammetric determination of organic substances, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 39 (2009) 148–172.
- [93] E. Laviron, L. Roullier, C. DeGrand, *J. Electroanal. Chem.* 1980,112, 11–23.
- [94] L. Bandžuchová, L. Švorc, J. Sochr, J. Svítková, J. Chýlkova, *Electrochim. Acta* 111 (2014) 242–249.
- [95] A. Nosal-Wiercińska, Z. Fekner, G. Dalmata, *J. Electroanal. Chem.* 584 (2005) 192–200.
- [96] A. Nosal-Wiercińska, *Cent. Eur. J. Chem.* 10 (2012) 1290–1300.
- [97] B. Eker, E. Yuksel, *Trakia J. Sci.* 3 (2005) 1–6.

Sylwetka autora

Życiorys i przebieg kariery naukowej

Urodziłam się 1 marca 1987 roku w Radomsku. Po ukończeniu gimnazjum, w 2003 roku rozpoczęłam naukę w II Liceum Ogólnokształcącym im. K. K. Baczyńskiego w Radomsku w klasie o profilu biologiczno–chemicznym, którą zakończyłam zdaniem egzaminu maturalnego w 2006 roku.

W latach 2006–2011 studiowałam na kierunku chemicznym wraz z blokiem przedmiotów dydaktycznych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Będąc studentką IV roku chemii, w semestrze zimowym roku akademickiego 2009/2010, realizowałam część studiów za granicą w ramach programu LLP Erasmus (Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Trondheim, Norway). Egzaminy kończące semestr zdawałam w języku angielskim uzyskując wysokie noty.

Pracę magisterską z zakresu chemii analitycznej zatytułowaną „Woltamperometryczne badania acibenzolar–S–methylu z użyciem elektrody rtęciowej i elektrody srebrnej z odnawialnym filmem amalgamatu srebra”, wykonałam w Zakładzie Analizy Instrumentalnej w roku akademickim 2010/2011 pod kierunkiem prof. dr. hab. Witolda Ciesielskiego oraz opieką dr Dariusza Guziejewskiego. Po zdaniu egzaminu magisterskiego w czerwcu 2011 roku uzyskałam tytuł magistra chemii. Na bazie uzyskanych wyników badań powstały 2 publikacje w czasopismach *Electroanalysis* oraz *Journal of Environmental Science and Health, Part B*.

W październiku 2011 roku rozpoczęłam studia doktoranckie pod opieką prof. nadzw. dr hab. Sławomiry Skrzypek w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Tematyka mojej rozprawy doktorskiej i prowadzonych przeze mnie badań miała dotyczyć w głównej mierze zastosowania elektrod nowej generacji, takich jak: elektroda srebrna z odnawialnym filmem amalgamatu srebra oraz elektroda diamentowa domieszkowana borem, do woltamperometrycznego oznaczania wybranych związków biologicznie czynnych (głównie pestycydów).

W tamtym czasie tematyką związaną z woltamperometrycznym badaniem pestycydów na elektrodzie srebrnej z odnawialnym filmem amalgamatu srebra zajmowała się prof. Valéria Guzsvány (University of Novi Sad, Novi Sad, The Republic of Serbia), która zgodziła się zostać kopromotorem mojej pracy doktorskiej. W związku z powyższym, realizację części eksperymentalnej mojej pracy doktorskiej, związanej z zastosowaniem odnawialnej błonkowej elektrody srebrnej w elektroanalizie pestycydów, rozpoczęłam w listopadzie 2011 roku w laboratorium prof. Guzsvány podczas 1–miesięcznego stażu

naukowego. W 2012 roku odbyłam ponownie staż naukowy (2–miesięczny) w laboratorium prof. Valéria Guzsvány. Wynikiem nawiązanej współpracy i przeprowadzonych badań, zawierających obszerny materiał doświadczalny z zakresu elektroanalizy chemicznej, były 4 publikacje w czasopiśmie *International Journal of Electrochemical Science, Talanta, Journal of Electroanalytical Chemistry* oraz *Electrochimica Acta*.

W 2012 roku przebywając także na 1–miesięcznym stypendium w ramach programu CEEPUS w Novej Goricy w Słowenii (University of Nova Gorica, Nova Gorica, Slovenia), miałam możliwość uczestniczenia w międzynarodowej szkole letniej “International Summer School: Advanced Instrumental Techniques for the Monitoring of Aquatic Environments”. Podczas pobytu w Novej Goricy uczestniczyłam również w warsztatach tematycznych, zatytułowanych “A thematic workshop: Instrumental Analytical Methods for Environmental Monitoring”. Dzięki uczestnictwu w szkole letniej oraz w warsztatach tematycznych, znacznie pogłębiłam swoją wiedzę z zakresu chemii analitycznej środowiska oraz analizy instrumentalnej.

Dodatkowo, w trakcie moich studiów doktoranckich kontynuowałam rozpoczętą w Zakładzie Analizy Instrumentalnej współpracę naukową z dr hab. Agnieszką Nosal–Wiercińską (Uniwersytet Marii Curie–Skłodowskiej w Lublinie), współautorką późniejszych wspólnych publikacji w czasopiśmie *Electrochimica Acta, Electroanalytical Chemistry* oraz *Electrocatalysis*.

Wydarzeniem, które w istotny sposób przyczyniło się do mojego rozwoju naukowego było włączenie się w nawiązywaną w 2012 roku współpracę z prof. Sibel A. Özkan oraz prof. Bengi Uslu (Ankara University, Ankara, Turkey), których tematyka badawcza związana jest z elektrochemicznym badaniem leków nowej generacji z użyciem elektrod węglowych, takich jak m.in.: elektroda diamentowa domieszkowana borem, czy elektroda z węgla pirolitycznego. Efektem nawiązanej współpracy jest 1 wspólna publikacja w czasopiśmie *Ionics*.

Ze względu na chęć dalszego rozwoju indywidualnego oraz na fakt, iż tematyką badawczą związaną z opracowywaniem nowych metod oznaczania szkodliwych związków biologicznie czynnych na innowacyjnych elektrodach stałych zajmuje się także prof. Jiri Barek (Charles University in Prague, Prague, The Czech Republic), odbyłam 2–miesięczny staż naukowy w 2014 roku na Uniwersytecie Karola w Pradze. W wyniku nawiązanej współpracy z prof. Jiri Barkiem oraz z dr Karoliną Pecková–Schwarzová, powstała obecnie 1 publikacja zatytułowana „Electrochemical study of 4–chloro–3–methylphenol on anodically pretreated boron doped diamond electrode in the absence and

presence of a cationic surfactant”, która została wysłana do czasopisma *Journal of Electroanalytical Chemistry*.

Działalność naukowa, dydaktyczna i organizacyjna

Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej:

1. **M. Brycht**, O. Vajdle, J. Zbiljić, Z. Papp, V. Guzsvány*, S. Skrzypek; “Renewable Silver–Amalgam Film Electrode for Direct Cathodic SWV Determination of Clothianidin, Nitenpyram and Thiacloprid Neonicotinoid Insecticides Reducible in a Fairly Negative Potential Range”; *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 10652–10665;
IF_{2013/2014} = 1.956
2. **M. Brycht**, S. Skrzypek*, V. Guzsvány, J. Berenji; “Conditioning of renewable silver amalgam film electrode for the characterization of clothianidin and its determination in selected samples by adsorptive square–wave voltammetry”; *Talanta* 117 (2013) 242–249;
IF_{2013/2014} = 3.511
3. **M. Brycht***, S. Skrzypek, A. Nosal–Wiercińska, S. Smarzewska, D. Guziejewski, W. Ciesielski, B. Burnat, A. Leniart; “The new application of renewable silver amalgam film electrode for the electrochemical reduction of nitrile, cyazofamid, and its voltammetric determination in the real samples and in a commercial formulation”; *Electrochim. Acta* 134 (2014) 302–308;
IF_{2013/2014} = 4.086
4. **M. Brycht***, S. Skrzypek, J. Robak, V. Guzsvány, O. Vajdle, J. Zbiljić, A. Nosal–Wiercińska, D. Guziejewski, G. Andrijewski; “Ultra trace level determination of fenoxanil by highly sensitive square wave adsorptive stripping voltammetry in real samples with a renewable silver amalgam film electrode”; *J. Electroanal. Chem.* 738 (2015) 69–76;
IF_{2013/2014} = 2.871
5. **M. Brycht***, B. Burnat, S. Skrzypek, V. Guzsvány, N. Gutowska, J. Robak, A. Nosal–Wiercińska; “Voltammetric and corrosion studies of the fungicide fludioxonil”; *Electrochim. Acta* 158 (2015) 287–297;
IF_{2013/2014} = 4.086

6. **M. Brycht**, S. Skrzypek, N. Karadaş, S. Smarzewska, B. Bozal–Palabiyik, S. A. Özkan, B. Uslu*; “Voltammetric behavior and determination of antidepressant drug paroxetine at carbon based electrodes”; *Ionics* (2015), doi: 10.1007/s11581-015-1390-6;

IF_{2013/2014} = 1.836

7. **M. Brycht***, S. Skrzypek, K. Kaczmarska, B. Burnat, A. Leniart, N. Gutowska; “Square–wave voltammetric determination of fungicide fenfuram in real samples on bare boron–doped diamond electrode, and its corrosion properties on stainless steels used to produce agricultural tools”; *Electrochim. Acta* 169 (2015) 117–125;

IF_{2013/2014} = 4.086

Publikacje uzupełniające, nie wchodzące w skład rozprawy doktorskiej:

A. *Czasopisma z listy filadelfijskiej:*

1. D. Guziejewski*, **M. Brycht**, S. Skrzypek, A. Nosal–Wiercińska, W. Ciesielski; “Voltammetric Determination of Acibenzolar S–Methyl Using a Renewable Silver Amalgam Film Electrode”; *Electroanalysis* 24 (2012) 2303–2308;
IF_{2013/2014} = 2.502
2. S. Smarzewska*, R. Metelka, D. Guziejewski, M. Skowron, S. Skrzypek, **M. Brycht**, W. Ciesielski; “Voltammetric behaviour and quantitative determination of pesticide iminoctadine”; *Anal. Methods* 6 (2014) 1884–1889;
IF_{2013/2014} = 1.938
3. D. Guziejewski*, **M. Brycht**, A. Nosal–Wiercińska, S. Smarzewska, W. Ciesielski, S. Skrzypek; “Electrochemical study of the fungicide acibenzolar–s–methyl and its voltammetric determination in environmental samples”; *J. Environ. Sci. Heal. B* 49 (2014) 550–556;
IF_{2013/2014} = 1.234
4. A. Nosal–Wiercińska*, M. Grochowski, M. Wiśniewska, K. Tyszczyk–Rotko, S. Skrzypek, **M. Brycht**, D. Guziejewski; “The Influence of Protonation on the Electroreduction of Bi(III) Ions in Chlorates (VII) Solutions of Different Water Activity”; *Electrocatalysis* 6 (2015) 315–321;
IF_{2013/2014} = 2.089

B. *Czasopisma spoza listy filadelfijskiej:*

5. B. Burnat*, J. Robak, A. Leniart, S. Skrzypek, **M. Brycht**; “Corrosion properties of Ca–doped TiO₂ coatings”; *Engineering of Biomaterials* 128–129, 100–102 (2014);

C. *Monografie:*

1. S. Smarzewska, R. Metelka, D. Guziejewski, M. Skowron, S. Skrzypek, **M. Brycht**, W. Ciesielski; “Woltamperometryczne badania iminoktadyny”; w “Problemy współczesnej elektrochemii” (red. W.W. Kubiak, B. Baś); Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, Kraków 2014; ISBN 978–83–63663–43–8;
2. **M. Brycht**, S. Skrzypek, K. Kaczmarek, B. Burnat, A. Leniart, S. Smarzewska; “Woltamperometryczne i korozyjne badania pestycydu fenfuram”; w “Elektrochemia

stosowana” (red. B. Baś, M. Jakubowska, W.W. Kubiak); Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, Kraków 2015; ISBN 978–83–63663–58–2;

3. A. Leniart, S. Skrzypek, B. Burnat, **M. Brycht**, S. Domagała, G. Andrijewski; “Redukcja jonów Pd(II) i Ni(II) na polikrystalicznej elektrodzie złotej”; w “Elektrochemia stosowana” (red. B. Baś, M. Jakubowska, W.W. Kubiak); Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, Kraków 2015; ISBN 978–83–63663–58–2.

Sumaryczne zestawienie danych bibliograficznych:¹

<i>Publikacje wchodzące w skład rozprawy doktorskiej:</i>	
Liczba publikacji:	7
Sumaryczny IF _{2013/2014} :	22.432
Średni IF:	3.205
<i>Publikacje nie wchodzące w skład rozprawy doktorskiej</i>	
Liczba publikacji:	4
Sumaryczny IF:	7.763
Średni IF:	1.941
<i>Wszystkie publikacje</i>	
Liczba publikacji:	11
Sumaryczny IF:	30.195
Średni IF:	2.745
Liczba cytowań (bez autocytowań) ² :	18
Liczba cytowań (z autocytowaniami) ³ :	35
Indeks Hirsha (H):	4

¹ Dane dotyczą tylko publikacji z listy filadelfijskiej.

² Dane na dzień 01.06.2015, wg bazy Web of Science, odnoszą się tylko do 8 publikacji.

³ Dane na dzień 01.06.2015, wg bazy Web of Science, odnoszą się tylko do 8 publikacji.

Spis doniesień konferencyjnych

A. Wystąpienia ustne:

1. **M. Brycht***, D. Guziejewski, S. Skrzypek; “Comparison of hanging mercury drop electrode and renewable silver amalgam film electrode in voltammetric determination of acibenzolar-S-methyl”; 19-th Young Investigators’ Seminar on Analytical Chemistry, Nova Gorica (Słowenia), 27–30.06.2012; Book of Abstracts: str 22.
2. O. Vajdle*, **M. Brycht**, J. Zbiljić, V. Guzsvány, S. Skrzypek; “Silver–amalgam based electrode for direct cathodic voltammetric determination of thiacloprid and clothianidin insecticides”; 19-th Young Investigators’ Seminar on Analytical Chemistry, Nova Gorica (Słowenia); 27–30.06.2012; Book of Abstracts: str 23.
3. O. Vajdle*, **M. Brycht**, J. Zbiljić, V. Guzsvány, S. Skrzypek; “Voltammetric determination of Fenoxanil fungicide by renewable silver–amalgam film electrode”; Joint Event of The Eleventh Young Researchers Conference: “Materials Science and Engineering and The First European Early Stage Researchers Conference on Hydrogen Storage”, Belgrad (Serbia), 03–05.12.2012; Book of Abstracts: TM 12, str 54.
4. **M. Brycht***, S. Skrzypek, V. Guzsvány, J. Berenji; “Direct determination of clothianidin insecticide in selected samples by square–wave adsorptive stripping voltammetry”; 20-th Young Investigators’ Seminar on Analytical Chemistry, Maribor (Słowenia), 26–29.06.2013; Book of Abstracts: str 33.
5. **M. Brycht***, S. Skrzypek, W. Ciesielski; “Woltamperometryczne oznaczanie wybranych pestycydów z ugrupowaniem nitrylowym”; 56. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Siedlce, 16–20.09.2013; Materiały zjazdowe: S10K09, str. 545.
6. **M. Brycht**, S. Skrzypek*, A. Nosal–Wiercińska; “Zastosowanie elektrody srebrnej z odnawialnym filmem amalgamatu srebra do redukcji związków z grupą nitrylową”; XIII Konferencja “Elektroanaliza w teorii i praktyce”, Kraków, 05–06.06.2014; Materiały: K16, str. 41.

7. **M. Brycht***, S. Skrzypek, S. Smarzewska, B. Uslu, S. A. Özkan; "Voltammetric investigation of antidepressant drug Paroxetine at Boron Doped Diamond Electrode"; 21-th Young Investigators' Seminar on Analytical Chemistry, Pardubice (Czechy), 25–28.06.2014; Book of Abstracts: str 10.
8. P. Lochyński*, J. Barek, K. Schwarzová–Pecková, **M. Brycht**, K. Kuczewski; "Boron doped diamond electrodes: Influence of the presence of CTAB on the determination of selected chlorophenol pollutants"; XXXIX Międzynarodowe Seminarium Naukowo–Techniczne "Chemistry for Agriculture", Karpacz, 23–26.11.2014.

B. Wystąpienia posterowe:

1. **M. Brycht***, D. Guziejewski, W. Ciesielski; "Woltamperometryczne badania acibenzolar–S–metylu z użyciem elektrody rtęciowej i elektrody srebrnej z odnawialnym filmem amalgamatu srebra"; II Sesja Magistrantów i Doktorantów Łódzkiego Środowiska Chemików, Łódź, 20.06.2011; Materiały: P–61, str. 71.
2. **M. Brycht***, O. Vajdle, J. Zbiljić, V. Guzsvány, S. Skrzypek; "Woltamperometryczne badanie i oznaczanie tiachloprydu z użyciem elektrody srebrnej z odnawialnym filmem amalgamatu srebra"; III Sesja Magistrantów i Doktorantów Łódzkiego Środowiska Chemików, Łódź, 12.06.2012; Materiały: P–109, str. 120.
3. **M. Brycht***, D. Guziejewski, S. Skrzypek; "Square wave adsorptive stripping voltammetric determination of acibenzolar–S–methyl using hanging mercury drop electrode HMDE"; A thematic workshop: "Instrumental Analytical Methods for Environmental Monitoring", Nova Gorica (Słowenia), 22–23.06.2012; Book of Abstracts: str 32.
4. O. Vajdle*, **M. Brycht**, J. Zbiljić, V. Guzsvány, S. Skrzypek; "Voltammetric determination of thiacloprid and clothianidin insecticides in selected samples using renewable silver–amalgam film electrode"; A thematic workshop: "Instrumental Analytical Methods for Environmental Monitoring", Nova Gorica (Słowenia), 22–23.06.2012; Book of Abstracts: str 32.
5. **M. Brycht***, S. Skrzypek, V. Guzsvány, D. Guziejewski, A. Nosal–Wiercińska; "Application of Renewable Silver Amalgam Film Electrode in SWAdSV

Determination of Clothianidin Insecticide”; 45–th Heyrovsky Discussion: “Electrochemistry of Biopolymers and Bioactive Compounds”, Brno (Czechy), 13–17.08.2012; Book of Abstracts: P36.

6. **M. Brycht**, O. Vajdle, J. Zbiljić, V. Guzsány, S. Skrzypek, D. Guziejewski*; “Wykorzystanie elektrody srebrnej z odnawialnym filmem amalgamatu srebra do woltamperometrycznego oznaczania nitenpyramu”; XI Konferencja “Elektroanaliza w teorii i praktyce”, Kraków, 27–28.09.2012; Materiały: P–23, str. 58.
7. **M. Brycht***, S. Skrzypek, A. Nosal–Wiercińska, W. Ciesielski; “Elektroda srebrna z odnawialnym filmem amalgamatu srebra do woltamperometrycznego oznaczania cyjazofamidu”; I Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, Łódź, 18–19.04.2013; Materiały Konferencyjne: P43, str 80.
8. S. Smarzewska*, D. Guziejewski, S. Skrzypek, **M. Brycht**, M. Skowron, W. Ciesielski; “Woltamperometryczne badania guazatyny”; XII Konferencja „Elektroanaliza w teorii i praktyce”, Kraków, 06–07.06.2013 ; Materiały: P7, str. 38.
9. **M. Brycht**, S. Skrzypek*, W. Ciesielski; “The influence of the Hg(Ag)FE conditioning potential on clothianidin adsorptive square–wave voltammetric signal”; XVII EuroAnalysis: “Analytical chemistry for human well–being and sustainable development”, Warszawa, 25–29.08.2013; Book of Abstracts: Abstract ID 0200, str. 259.
10. **M. Brycht**, S. Skrzypek*, D. Guziejewski, S. Smarzewska, W. Ciesielski, A. Nosal–Wiercińska; “Silver amalgam film electrode in voltammetric determination of fungicide cyazofamid in selected samples”; EuroAnalysis XVII: “Analytical chemistry for human well–being and sustainable development”, Warszawa, 25–29.08.2013; Book of Abstracts: Abstract ID 0203, str. 262.
11. D. Guziejewski, S. Smarzewska, **M. Brycht***, M. Skowron, S. Skrzypek, W. Ciesielski; “Woltamperometryczne badanie herbicydu acetonifenu”; 56. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Siedlce, 16–20.09.2013; Materiały zjazdowe: S10P26, str. 574.
12. M. Skowron, Ż. Rembisz*, R. Zakrzewski, W. Ciesielski, S. Smarzewska, D. Guziejewski, **M. Brycht**; “Spektrofotometryczne oznaczanie 6–propylo–2–

- tiouracylu w preparatach farmaceutycznych”; 56. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Siedlce, 16–20.09.2013; Materiały zjazdowe: S04P35, str. 354).
13. **M. Brycht***, S. Skrzypek; “Elektrochemiczne badanie i oznaczanie fungicydu fenoxanil”; XVI Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej PTChem, Łódź, 07.12.2013.
 14. **M. Brycht***, S. Skrzypek, S. Smarzewska, B. Uslu, S. A. Özkan; “Voltammetric determination of paroxetine at boron-doped diamond electrode”; 16-th JCF-Frühjahrssymposium, Jena (Niemcy), 26–29.03.2014, Book of Abstracts: P-23, str. 89.
 15. K. Kaczmarska*, **M. Brycht**, S. Skrzypek; “Voltammetric determination of ascorbic acid in apple juice at boron-doped diamond electrode”; 16-th JCF-Frühjahrssymposium, Jena (Niemcy), 26–29.03.2014; Book of Abstracts: P-74, str. 140.
 16. **M. Brycht***, S. Skrzypek, S. Smarzewska, B. Uslu, S. A. Özkan; “Elektroda diamentowa domieszkowana borem w woltamperometrycznym badaniu paroksetyny”; II Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, Łódź, 07–08.05.2014; Materiały: P-66, str. 132.
 17. K. Kaczmarska*, **M. Brycht**, S. Skrzypek; “Elektroda diamentowa domieszkowana borem w woltamperometrycznym badaniu kwasu askorbinowego”; XL Ogólnopolska Szkoła Chemii: “Chemia zrodzona z Natury”, Augustów, 30.04–04.05.2014; Materiały: str. 93.
 18. M. Roszkowska*, K. Kaczmarska, **M. Brycht**, S. Skrzypek; “Elektroda diamentowa domieszkowana borem jako narzędzie w woltamperometrycznym oznaczaniu substancji organicznych”; XL Ogólnopolska Szkoła Chemii: “Chemia zrodzona z Natury”, Augustów, 30.04–04.05.2014; Materiały: str. 139.
 19. A. Nosal-Wiercińska*, K. Tyszczyk-Rotko, M. Grabarczyk, C. Wardak, S. Skrzypek, **M. Brycht**, D. Guziejewski; “The use of “cap-pair” effect to the determination of the Bi(III) ion in the non-complexing media in the presence of amino acids”; 38-th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, Lozanna (Szwajcaria), 17.06–10.06.2014; Materiały: PE43, str. 151.

20. A. Nosal–Wiercińska*, M. Grochowski, M. Wiśniewska, S. Skrzypek, D. Guziejewski, **M. Brycht**; “Adsorption of selected amino acids at mercury/aqueous solution of chlorate (VII) interface; dependence on the supporting electrolyte concentration”; XIV Polish–Ukrainian Symposium: “Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications”, Zakopane, 09–13.09.2014; Materiały: p2. 10, str. 87.
21. **M. Brycht***, S. Skrzypek, B. Burnat, D. Guziejewski, A. Nosal–Wiercińska, G. Andrijewski; “Elektroda srebrna z odnawialnym filmem amalgamatu srebra w woltamperometrycznym badaniu herbicydu chlornitrofen”; 57. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Częstochowa, 14–18.09.2014; Materiały zjazdu: S08–P05, str. 327.
22. **M. Brycht***, S. Skrzypek, B. Burnat, K. Paradowska, K. Rudnicki, G. Andrijewski; “Woltamperometryczne (SWV) badanie insektycydu closantel na elektrodzie srebrnej z odnawialnym filmem amalgamatu srebra”; 57. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Częstochowa, 14–18.09.2014; Materiały zjazdu: S08–P06, str. 327.
23. **M. Brycht***, S. Skrzypek, B. Burnat, A. Leniart, K. Kaczmarek, K. Jóźwiak, G. Andrijewski; “Elektroda diamentowa domieszkowana borem w woltamperometrycznym badaniu fenfuramu”; 57. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Częstochowa, 14–18.09.2014; Materiały zjazdu: S08–P07, str. 328.
24. A. Leniart*, B. Burnat, S. Skrzypek, **M. Brycht**, S. Domagała, G. Andrijewski; “Badania początkowych procesów elektrodowych oraz mechanizmu zarodkowania i wzrostu stopów Pd–Ni podczas elektroosadzania na polikrystalicznym złocie”; 57. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Częstochowa, 14–18.09.2014; Materiały zjazdu: S08–P31, str. 335.
25. A. Nosal–Wiercińska*, M. Grochowski, S. Skrzypek, **M. Brycht**, M. Wiśniewska, K. Tyszczyk–Rotko; “The influence of protonation on the electroreduction of Bi(III) ions in chlorates(VII) solutions of different water activity”; 9–th Aegean Analytical Chemistry Days, Chios (Grecja), 29.09–03.10.2014; Book of Abstracts: P1–15.

26. B. Burnat*, J. Robak, A. Leniart, S. Skrzypek, M. Brycht; "Corrosion properties of Ca-doped TiO₂ coatings"; 24-th Conference on Biomaterials in Medicine and Veterinary Medicine, Rytro, 09–12.10.2014; Engineering of Biomaterials 128–129, 100–102 (2014).
27. **M. Brycht**, K. Kaczmarska*, K. Jóźwiak, A. Leniart, S. Skrzypek; "Woltamperometryczne badania wstępne pestycydu fenfuram z zastosowaniem elektrody diamentowej domieszkowanej borem"; XLI Ogólnopolska Szkoła Chemii: "W sieci chemii", Karpacz, 08–12.11.2014; Książka Abstraktów: str. 117.
28. K. Kaczmarska*, **M. Brycht**, S. Skrzypek; "Wykorzystanie elektrod stałych do woltamperometrycznego oznaczania kwasu askorbinowego"; Ogólnopolska Konferencja Studentów i Doktorantów: Kierunki Przyrodnicze i Medyczne, Lublin, 22–23.11.2014; Materiały: str. 71.
29. J. Robak*, B. Burnat, S. Skrzypek, **M. Brycht**; "Badanie wpływu fungicydu fludioksonil na właściwości korozyjne stali nierdzewnych stosowanych na narzędzia rolnicze"; Ogólnopolska Konferencja Studentów i Doktorantów: Kierunki Przyrodnicze i Medyczne, Lublin, 22–23.11.2014; Materiały: str. 97.
30. **M. Brycht**, K. Kaczmarska*, K. Jóźwiak, A. Leniart, S. Skrzypek; "Możliwości wykorzystania metody woltamperometrycznej do oznaczania pestycydu fenfuram"; XVII Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław, 13.12.2014; Książka Abstraktów: str. 62.
31. **M. Brycht**, K. Rudnicki*, K. Paradowska, S. Skrzypek, B. Burnat; "Wstępne badania woltamperometryczne insektycydu closantel"; XVII Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław, 13.12.2014; Książka Abstraktów: str. 107.
32. **M. Brycht**, K. Kaczmarska*, A. Leniart, S. Skrzypek; "Elektroda diamentowa domieszkowana borem w woltamperometrycznym oznaczaniu pestycydu fenfuram"; V Kopernikańskie Sympozjum Studentów Nauk Przyrodniczych, Toruń, 20–22.03.2015; Materiały: str. 249.
33. **M. Brycht**, K. Rudnicki*, K. Paradowska, S. Skrzypek, B. Burnat; "Zastosowanie elektrody srebrnej z odnawialnym filmem amalgamatu srebra do woltamperometrycznego badania pestycydu closantel"; V Kopernikańskie

Symposium Studentów Nauk Przyrodniczych, Toruń, 20–22.03.2015; Materiały: str. 259.

34. **M. Brycht***, S. Skrzypek, B. Burnat, J. Robak; “Woltamperometryczne i korozyjne badania fungicydu fludioksonil”; III Łódzkie Symposium Doktorantów Chemii, Łódź, 27–28.04.2015; Materiały: P–32, str. 90.
35. J. Robak*, B. Burnat, S. Skrzypek, **M. Brycht**; “Otrzymywanie odnawialnych elektrod ceramicznych na bazie węgla do oznaczania związków biologicznie czynnych”; III Łódzkie Symposium Doktorantów Chemii, Łódź, 27–28.04.2015; Materiały: P–31, str. 89.
36. K. Kaczmarek*, **M. Brycht**, T. Özmen, S. Skrzypek; “The preliminary study of voltammetric behavior of the herbicide bromacil using boron-doped diamond electrode”; XLII Ogólnopolska Szkoła Chemii “Chemia z głębi ziemi”, Lubenia, 30.04–04.05.2015; Książka abstraktów: str. 103;
37. K. Rudnicki*, **M. Brycht**, S. Skrzypek; “Możliwości wykorzystania metody woltamperometrycznej do badania herbicydu chlornitrofen”; XLII Ogólnopolska Szkoła Chemii “Chemia z głębi ziemi”, Lubenia, 30.04–04.05.2015; Książka abstraktów: str. 84;
38. **M. Brycht**, K. Rudnicki, S. Skrzypek*; “Wpływ potencjału kondycjonowania elektrody srebrnej z odnawialnym filmem amalgamatu srebra na rejestrowane prądy pików”; XIV Konferencja “Elektroanaliza w teorii i praktyce”, Kraków, 28–29.05.2015; Materiały: P34, str. 78.
39. A. Leniart, S. Skrzypek*, **M. Brycht**, B. Burnat; “Woltamperometryczne badania profamu z wykorzystaniem elektrody z węgla szklanego zmodyfikowanego nanorurkami węglowymi”; XIV Konferencja “Elektroanaliza w teorii i praktyce”, Kraków, 28–29.05.2015; Materiały: P32, str. 76.

Udział w projektach badawczych

1. W 2012 roku pełniłam funkcję wykonawcy w grantie dla młodych naukowców Uniwersytetu Łódzkiego (nr projektu: 545/338) zatytułowanym “*Woltamperometria z falą prostokątną jako narzędzie w badaniach mechanizmów reakcji oraz oznaczeniach ilościowych pestycydów i innych związków biologicznie czynnych*”.

2. W 2013 roku pełniłam funkcję wykonawcy w grantie dla młodych naukowców Uniwersytetu Łódzkiego (nr projektu: 545/726) zatytułowanym *“Elektrochemiczne badania związków biologicznie czynnych”*.
3. W 2014 roku pełniłam funkcję wykonawcy w grantie dla młodych naukowców Uniwersytetu Łódzkiego (nr projektu: B1411100000473.02) zatytułowanym *“Badania wybranych pestycydów z użyciem metod elektroanalitycznych, elektrochemicznych i spektroskopowych”*.
4. Obecnie pozyskałam finansowanie jako kierownik grantu NCN (Narodowe Centrum Nauki, Kraków) Preludium 8 (nr rejestracyjny projektu: 2014/15/N/ST4/02285), okres realizacji 2015–2018, pt. *“Badanie aktywności innowacyjnych elektrod grafenowych na bazie zredukowanego tlenku grafenu jako czujników do badań woltamperometrycznych”*.

Uczestnictwo w programach europejskich

1. W 2009 roku korzystałam z programu LLP Erasmus, w ramach którego realizowałam część studiów za granicą (Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Trondheim, Norway).
2. Od 2011 roku uczestniczę w Środkowoeuropejskim Programie Wymiany Akademickiej “Central European Exchange Program for University Studies” (CEEPUS). W trakcie studiów doktoranckich czterokrotnie korzystałam z tego programu, w ramach którego odbyłam staże naukowe na Uniwersytecie w Nowym Sadzie w Serbii (dwukrotnie), Uniwersytecie w Novej Goricy w Słowenii oraz na Uniwersytecie Karola w Pradze w Czechach.

Współpraca z innymi ośrodkami naukowymi

W trakcie studiów doktoranckich rozpoczęłam współpracę naukową z czterema ośrodkami naukowymi, a mianowicie z: Uniwersytetem w Nowym Sadzie w Serbii, Uniwersytetem Karola w Pradze w Czechach, Uniwersytetem w Ankarze w Turcji oraz Uniwersytetem Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie.

Stáže naukowe

1. 10.08–20.12.2009 – stypendium w ramach programu LLP ERASMUS na Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Trondheim (Norwegia).
2. 03.11–01.12.2011 – stypendium w ramach programu CEEPUS (CII–CZ–0212–04–1011): staż naukowy w laboratorium prof. Valéria Guzsvány (University of Novi Sad, Faculty of Sciences, Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Novi Sad, The Republic of Serbia).
3. 04–30.06.2012 – stypendium w ramach programu CEEPUS (CII–Freemover–1112–55205) na Uniwersytecie w Nowej Goricy w Słowenii, w tym:
 - 3.1. 04–13.06.2012 – staż naukowy w laboratorium prof. Polonca Trebše (University of Nova Gorica, School of Environmental Sciences; Laboratory for Environmental Research, Nova Gorica, Slovenia),
 - 3.2. 14–27.06.2012 – międzynarodowa szkoła letnia “Advanced Instrumental Techniques for the Monitoring of Aquatic Environments” (University of Nova Gorica, Nova Gorica, Slovenia),
 - 3.3. 22–23.06.2012 – warsztaty tematyczne “Instrumental Analytical Methods for Environmental Monitoring” (University of Nova Gorica, Nova Gorica, Slovenia).
4. 07.10–30.11.2012 – stypendium w ramach programu CEEPUS (CIII–Freemover–1213–59870): staż naukowy w laboratorium prof. Valéria Guzsvány (University of Novi Sad, Faculty of Sciences, Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Novi Sad, The Republic of Serbia).
5. 11–14.02.2013 – staż naukowy w laboratorium Prof. dr hab. Mieczysława Korolczuka pod opieką dr Agnieszki Nosal–Wiercińskiej (Uniwersytet Marii Curie–Skołodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej, Lublin),
6. 01.05–28.06.2014 – stypendium w ramach programu CEEPUS (CIII–Freemover–1314–70487): staż naukowy w laboratorium prof. Jiří Barka pod opieką dr Karolina Pecková–Schwarzová (Charles University in Prague, Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry, UNESCO Laboratory of Environmental Electrochemistry, Praga, The Czech Republic)
7. 13–15.10.2014 – staż naukowy w laboratorium prof. dr hab. Mieczysława Korolczuka pod opieką dr Agnieszki Nosal–Wiercińskiej (Uniwersytet Marii

Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej, Lublin),

Nagrody naukowe

1. Stypendium motywacyjne Rektora UŁ w trakcie trwania studiów magisterskich w roku akademickim 2009/2010 oraz 2010/2011.
2. List gratulacyjny Rektora UŁ za wyniki w nauce.
3. Stypendium Rektora UŁ dla najlepszych doktorantów w roku akademickim 2012/2013, 2013/2014, 2014/2015.
4. Zwiększenie stypendium z dotacji projakościowej w trakcie trwania studiów doktoranckich w roku akademickim 2012/2013, 2013/2014, 2014/2015.
5. Nagroda V edycji Konkursu o Nagrodę Naukową Fundacji Uniwersytetu Łódzkiego w sekcji Nauki Ścisłe w grupie doktorantów (2015).

Działalność organizacyjna

1. Od 2011 roku jestem członkiem Studenckiego Koła Naukowego Chemików na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. W 2014 roku pełniłam także funkcję opiekuna podczas obozu studenckiego w Dobromierzu.
2. W latach 2011–2013 byłam członkiem Wydziałowej Komisji Stypendialno-Socjalnej ds. Doktorantów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, a od 2013 roku do chwili obecnej pełnię funkcję przewodniczącej w/w komisji.
3. Od 2012 roku jestem członkiem Polskiego Towarzystwa Chemicznego.
4. W roku akademickim 2013/2014 byłam wiceprzewodniczącą Rady Samorządu Doktorantów Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, a w roku akademickim 2014/2015 zostałam jej przewodniczącą.
5. W 2013 roku brałam czynny udział w pracach organizacyjnych konferencji regionalnej “I Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii” (18–19.04.2013, Wydział Chemii, Uniwersytetu Łódzkiego w Łodzi).

6. W roku akademickim 2013/2014 roku brałam czynny udział w pracach organizacyjnych konferencji ogólnopolskiej “II Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii” (07–08.05.2014, Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego w Łodzi).
7. W roku akademickim 2014/2015 roku pełniłam funkcję przewodniczącej komitetu organizacyjnego, a także brałam czynny udział w pracach organizacyjnych konferencji ogólnopolskiej “III Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii” (27–28.04.2015, Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego w Łodzi).
8. Od września 2014 roku pełnię funkcję sekretarza naukowego, a także biorę czynny udział w pracach organizacyjnych konferencji międzynarodowej “22–nd Young Investigators’ Seminar on Analytical Chemistry” (YISAC 2015) (30.06–04.07.2015, Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego w Łodzi).

Działalność dydaktyczna

W trakcie studiów doktoranckich, poza pracą naukową, prowadziłam następujące zajęcia dydaktyczne: laboratoria z chemii analitycznej II z elementami analizy instrumentalnej, laboratoria z nowoczesnych technik analizy instrumentalnej, konwersatoria z analizy instrumentalnej oraz pracownie specjalizacyjne dla studentów chemii (I i II rok, studia II stopnia).

Byłam także opiekunem 3 prac magisterskich oraz 2 prac licencjackich.

Oświadczenia współautorów

*Publikacje stanowiące podstawę
rozprawy doktorskiej*
